

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

HETEROGENLƏŞDİRİLMİŞ BİFUNKSIONAL KOBALT DİTİOFOSFAT KATALİTİK SİSTEMLƏRİNİN İŞTİRAKINDA BUTADİENİN QAZ FAZADA POLİMERLƏŞMƏSİ

İxtisas: 2304.01 - Makromolekullar Kimyası

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Seymur Salman oğlu Salmanov**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq
üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Sumqayıt – 2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası
Y.Məmmədaliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə
yetirilmişdir

Elmi rəhbər:

kimya elmləri doktoru
Nəsirov Füzuli Əkbər oğlu
akademik

Elmi məsləhətçi:

Əzizov Akif Həmid oğlu

Rəsmi oponentlər:

AMEA-nın m.ü, k.e.d, professor
Cəfərov Valeh Cəbbar oğlu

k.e.d, professor
Alosmanov Rəsim Mirəli oğlu

k.ü.f.d.
Paşayeva Ziyarət Nağı qızı

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya
Komissiyasının Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası
Polimer Materialları İnstitutu nəznində fəaliyyət göstərən
ED1.28 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

AMEA-nın m.ü, k.e.d, professor

Bəxtiyar Əjdər oğlu Məmmədov

Dissertasiya şurasının elmi
katibi:

k.ü.f.d., dosent

Xəyalə Vəqif qızı Allahverdiyeva

Elmi seminarın sədri:

k.e.d., professor

Nəcəf Tofiq oğlu Qəhrəmanov

TƏDQIQATIN ÜMUMİ SƏCİYYƏSİ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Dünyada sənaye miqyasında stereomüntəzəm polidienlər, xüsusilə də polibutadienlər, həlledicilərin iştirakı ilə homogen Tsiqler-Natta tipli katalizatorlardan istifadə etməklə alınır. Prosesdə həlledici istifadə olunduğu üçün onun təmizlənməsi və qurudulması, polimerizatin katalizator qalıqlarından yuyulması və deqazasiyası mərhələlərinin olması ilə əlaqəli müəyyən iqtisadi və ekoloji problemlər meydana çıxır.

Son illərdə əsas diqqət dienlərin heterogen katalizatorların istifadəsi ilə həlledici olmadan qaz fazada polimerləşməsinə yönəlmişdir və buna görə də həlledicinin iştirakı ilə maye fazada polimerləşmədə olan əsas problemlər – həll olma və axıcılıq, aradan qaldırılır. Bu halda fərqli xüsusi çəkiyə, molekul kütləsinə, mikroquruluşa və digər keyfiyyətlərə malik polimerlər almaq mümkündür. Lakin, qaz fazada polimerləşmənin mənfi cəhəti odur ki, prosedən sonra katalizator qalıqları polimerin keyfiyyətinin pisləşməsinə gətirib çıxarır. Bunu aradan qaldırmaq üçün polimerizatin yuyulması kimi əlavə bahalı tədbirlər görmək lazım gəlir və bu da polidienlərin istehsalında maye faza texnologiyasından qaz fazada polimerləşmə texnologiyasına uğurlu keçid üçün əsas maneə təşkil edir.

Butadienin qaz fazada polimerləşməsi prosesində əsas üstünlük yüksək aktivliyə malik heterogen katalizatorlardan istifadə etməyə verilir. Butadienin qaz fazada polimerləşməsi ilk dəfə 1994-cü ildə Bayer şirkətinin sifarişi ilə Berlin Texniki Universitetində (BTU, Almaniya) aparılmışdır. Lakin, lantanoid tipli homogen katalizatorların heterogenləşdirməsi zamanı da bir çox çətinliklərlə qarşılaşdılar ki, bunlardan biri yenə də katalizator qalıqlarının polimerin əsas keyfiyyət göstəricilərinin pisləşməsinə səbəb olmasıdır.

AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yaradılan bifunksional kobalt tərkibli ditiosistemlər yüksək katalitik aktivliyə və stereoseçiciliyə malik olmaqla yanaşı, polimerin saxlanma və istismarı zamanı istilik- və oksidləşdirici “qocalmasına” qarşı yüksək stabilləşdirici təsir göstərir. Buna görə də, bu ditiosistemlərdən istifadə edərkən yuxarıdakı çatışmazlıqlar aradan qaldırıla bilər.

Bu nöqteyi-nəzərdən, heterogenləşdirilmiş bifunksional kobalt tərkibli katalitik ditiosistemlərin butadienin qaz fazada polimerləşməsi prosesi üçün istifadəsi öz aktuallığı ilə yanaşı, həm də mühüm elmi və praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Monomer kimi - butadien, katalizatorun əsas komponenti kimi - kobaltın üzvi ditiotörəmələri (O,O-dialkil(aril)ditiofosfatlar, N,N-ditiokarbamatlar və ksantogenatlar) istifadə edildi. Heterogenləşdirilmiş katalizatorların hazırlanması üçün əsasən qeyri-üzvi daşıyıcılar olaraq silikagel, alüminium oksid və seolit seçildi. So-katalizatorlar olaraq dialkilaluminiumhalogenid, trialkilaluminium, metilaluminoksan kimi AÜB-dən istifadə olundu. Homogen katalizatorun hazırlanması üçün həlledici kimi heksan, toluol, benzol və xlorobenzoldan istifadə edilmişdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri . Bu işin əsas məqsədi: butadienin qaz fazada polimerləşməsi üçün effektiv heterogenləşdirilmiş (immobilizasiya edilmiş) metalkompleks katalizatorların sintezinə yeni yanaşma; katalitik sistemin heterogenləşməsi üsulu ilə butadienin polimerləşməsi prosesindəki aktivliyi arasında əlaqənin yaradılması; polimerləşmə şəraitinin katalizatorun əsas xüsusiyyətlərinə və polimerin formalaşmasına təsirinin öyrənilməsi.

Tədqiqat metodları. İş apararkən sintetik polimer kimyası üsullarının müasir fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə birləşməsindən ibarət olan kompleks yanaşma tətbiq edilmişdir. Homogen katalizatorların hazırlanması və onların daşıyıcılar üzərində heterogenləşdirilməsi çətin bir məsələ olsa da, məlum sintez üsullarından istifadə edərək müxtəlif növ daşıyıcılar üzərində aktiv heterogen katalizatorlar əldə edildi. Butadienin qaz fazada polimerləşməsi heterogenləşdirilmiş kobalt tərkibli katalitik ditiosistemlərdən istifadə edərək yarımdövrü və fasiləsiz işləyən laboratoriya qurğularında həyata keçirilmişdir.

Sintez olunmuş polibutadienin tərkibini və əsas fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərini müəyyən etmək üçün NMR, IQ-spektroskopiya və Gel-xromatoqrafiya üsullarından istifadə edilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:

- Homogen katalizatorların heterogenləşməsi üçün müxtəlif daşıyıcıların (silikagel, alüminium oksid, seolit və s.) seçilməsi;

- Butadienin polimerləşməsinin homogen katalizatorunun hazırlanması üçün katalizator komponentlərinin, so-katalizatorların və həlledicilərin seçilməsi;

- Müvafiq alüminium üzvi birləşmələrdən (AÜB) istifadə etməklə katalitik sistemin yaradılması yollarının araşdırılması;

- Kobalt ditiotörəmələrindən və müxtəlif qeyri-üzvi daşıyıcılardan (silikagel, alüminium oksid və ya seolit) istifadə etmək imkanı verən yüksək effektiv heterogenləşdirilmiş metalkompleks katalizatorların sintezi üçün üsulların hazırlanması;

- Laboratoriya şəraitində yüksək məhsuldarlıqla polibutadien əldə etməyə imkan verən və sabit polimerləşmə kinetikasına malik heterogenləşdirilmiş katalizatorların hazırlanması və sınaqdan keçirilməsi;

- Butadienin polimerləşməsində əldə edilən təcrübi nəticələrin təhlili əsasında katalitik sistemlərin heterogenləşdirilməsi üsulları, katalizatorların aktivliyi, polimerləşmənin kinetikasi və alınan polimerin xüsusiyyətləri arasında əlaqənin qurulması.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Tədqiqat işində ilk dəfə olaraq müxtəlif qeyri-üzvi daşıyıcılar - silikagel, alüminium oksid və seolit üzərində “əvvəlcədən alüminiumlaşdırılaraq modifikasiya edilməklə kovalent bağlanma” üsulu ilə heterogenləşdirilmiş bifunksional kobalt ditiofosfat tərkibli katalitik ditiostemlərdən istifadə etməklə butadienin qaz fazada polimerləşməsi prosesi öyrənilmişdir. Həmçinin, ilk dəfə olaraq homogen bifunksional katalitik metalkompleks katalizatorlar müxtəlif qeyri-üzvi daşıyıcılar üzərində heterogenləşdirilmişdir ki, bu zaman alınan katalitik sistemlərin xassələrində (aktivlik, məhsuldarlıq, stereoseçicilik və s.) əsaslı mühüm dəyişikliklərin meydana gəldiyi sübut olunmuşdur. Belə ki, bu heterogenləşdirilmiş katalitik ditiostemlər butadienin sabit sürətlə udulmasıyla polimerləşmə prosesinin effektiv aparılmasına, yüksək çıxımla yaxşı dənəvərləşən stereomüntəzəm polimerin alınmasına və son məhsulun oksidləşməyə qarşı stabilliyinə nail olunmasına imkan verir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Aparılan elmi tədqiqat işləri nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, işlənib hazırlanmış heterogenləşdirilmiş metalkompleks katalizatorlar sənayedə qaz fazada, suspenziya halında və yaxud maye monomer mühitində (küt-

lədə) müxtəlif polidienlərin sintezi prosesləri üçün istifadə oluna bilər. Həmçinin, aparılmış tədqiqat işləri sırasında sintez olunmuş heterogenləşdirilmiş metalkompleks katalizatorlar iştirakında butadienin polimerləşməsinin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, lazımi xassələrə malik polidienlərin sintez prosesini tənzimləmək mümkündür. Daşıyıcı üzərində immobilizə olunmuş katalizatorların tipindən asılı olaraq müxtəlif xassələrə malik polidienlərin sintezi mümkündür ki, bunlar da şinlərin, zərbəyə davamlı polistirolların, rezin-texniki məmulatların, adgezivlərin, lak-boya materiallarının və s. alınmasında istifadə oluna bilərlər.

Aprobasiyası və tətbiqi. Dissertasiyanın nəticələrinə görə müəllifin Ali Attestasiya Komissiyasının siyahısındakı jurnallarda 18 elmi əsəri vardır ki, onlardan 7-si məqalə (3-ü təkmüəllifli), 10-u beynəlxalq və respublika konfranslarında tezis və 1-i isə Azərbaycan Respublikası patentidir.

İşin əsas nəticələri respublika və beynəlxalq elmi konfranslarda təqdim edilmişdir.: VI-VIII Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev Neft-Kimya Konfransları, 2005, 2009, 2012; XVII Int.Conf. on Chem.Reactors CHEMREACTOR-17, Athens-Crete, Greece, May 15-19, 2006; IX Int.Conf.Mechanisms of Catalytic Reactions, Oct. 22-25, 2012; Third Int.Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, Tbilisi, Georgia, Sept. 1-4, 2013; II Российско-Азербайджанский Симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», Санкт-Петербург, Россия, 17-19 сент., 2013; Конференция, посвященная 90-летию юбилею С.Султанова, Баку, 3 окт., 2017; Научная Конференция “Функциональные мономеры и полимерные материалы с новыми свойствами: проблемы, перспективы и практические взгляды”, Сумгайыт, 2017; 7th Rostocker Int.Conf.: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics”, University of Rostock, Germany, Jule 26-27, 2018; Межд. Научно-Техническая Конф., посвященная 110-летию юбилею акад. В.С.Алиева, Баку, 10 октября, 2018.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiyanın əsas elmi nəticələri müəllif tərəfindən şəxsən və ya birbaşa iştirak ilə, o cümlədən planlaşdırma, təşkilati, nəzəri və təcrübi tədqiqatlar, məlumatların şərh edilməsi və ümumiləşdirilməsi ilə əldə edilmişdir. Bütün məlumatlar müəllifin fəal iştirakıyla sistemləşdirilib, təhlil edilib, tərtib olunub, nəşr materialları və elmi hesabatlar şəklində təqdim edilibdir.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi. Dissertasiya işi girişdən (9205 işarə), 4 fəsildən (159030 işarə), nəticələrdən (2929 işarə), istifadə olunan 247 adda ədəbiyyat siyahısından, 24 cədvəldən, 36 şəkil-dən və ümumilikdə 167129 işarədən ibarətdir.

Giriş hissəsində dissertasiya işinin aktuallığı əsaslandırılmış, tədqiqatın məqsədi və vəzifələri, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və nəticələri qısa şəkildə xarakterizə edilmişdir.

Birinci fəsil homogen və heterogenləşdirilmiş metalkompleks katalizatorlardan istifadə edərək dienlərin polimerləşməsinin hazırkı vəziyyətini müəyyənləşdirən qısa ədəbiyyat icmalına həsr edilmişdir.

İkinci fəsildə katalizator komponentlərinin və əldə edilmiş polimerlərin analizi üçün müasir fiziki-kimyəvi analiz üsulları, ilkin materialların təmizlənməsi və hazırlanması, daşıyıcıların seçimi və hazırlanması, homogen katalizatorların heterogenləşdirilməsi və onların iştirakı ilə butadienin qaz fazada polimerləşməsi üsulları təsvir edilmiş təcrübi hissə verilmişdir.

Üçüncü fəsildə əsas elmi nəticələr təqdim olunmuşdur: heterogenləşdirmək üçün alüminum üzvi birləşmələrlə modifikasiya olunan daşıyıcıların hazırlanması; butadienin qaz fazada polimerləşməsi zamanı heterogenləşdirilmiş katalitik ditosistemin aktivliyinə, seçiciliyinə və polibutadienin əsas xassələrinə (polimerin çıxımı və katalizatorun məhsuldarlığı, polimerin molekul kütləsi, MKP və mikroquuluşu) müxtəlif amillərin təsirinin öyrənilməsi; butadienin qaz fazada polimerləşməsi üçün optimal şəraitin tapılması.

Dördüncü fəsildə butadienin qaz fazada polimerləşməsinin fərz olunan kinetik modeli müzakirə olunur.

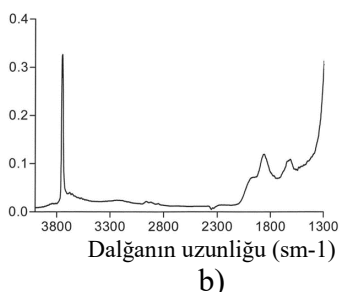
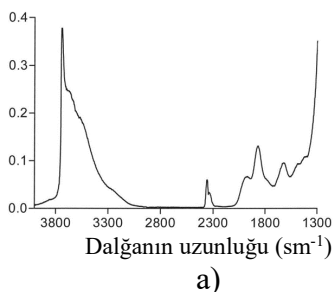
İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Heterogenləşdirmək üçün daşıyıcıların hazırlanması və modifikasiyası.

Silikagel əvvəlcədən səthindəki aktiv OH qruplarının müxtəlif AÜB-lərlə qarşılıqlı təsiri ilə modifikasiyası (əvvəlcədən işlənmə üsulları) öyrənilmiş, modifikasiya olunmuş silikagellər homogen bifunksional kobalt tərkibli katalitik ditosistemlərin heterogenləşdirməsi prosesində istifadə edilmiş və alınan heterogenləşdirilmiş katalizatorların aktivlikləri butadienin qaz fazada polimerləşməsi prosesində yoxlanılmışdır. Bunun üçün silikagel əvvəlcədən müəyyən edilmiş temperatura qədər qızdırılmışdır: 150-200°C-yə qədər qızdırılmaqla fiziki adsorbsiya edilmiş su molekulaları uzaqlaşdırılır ki, bu proses dehidratasiya adlanır (SG₂₀₀) (Şəkil 1, a); 600°C-ə qədər qızdırıldıqda təcrid olunmuş silanollar bütöv saxlanılmaqla bütün visinal silanol qrupları sıxlaşmış vəziyyətdə olur ki, bu proses dehidroksiləşmə adlanır (SG₆₀₀) (Şəkil 1, b). 600°C-dən yuxarı qızdırıldıqda təcrid olunmuş silanol qrupları da sıxlaşır və 1200°C-dən sonra bütün silanol qrupları silikagel üzərindən uzaqlaşdırılır.

Məlum homogen katalizatorlar heterogenləşdirilmədən də yüksək aktivliyə malikdirlər. Lakin, silikagellər və ya seolitlər kimi yüksək spesifik bir səthə malik daşıyıcılar üzərində heterogenləşdirilmə onların aktivliklərinin daha da artmasına səbəb olur. İmmobilizə olunan Tsigler-Natta tipli katalizatorlar, bir qayda olaraq, keçid metal duzları əlavə edilməsindən əvvəl alüminium üzvi birləşmənin silikagel ilə qarşılıqlı təsirindən yaranır ("əvvəlcədən aluminizləşdirmə ilə immobilizasiya" üsulu).

Müxtəlif AÜB-lərin silikagellərlə qarşılıqlı təsirlərinin öyrənilməsi göstərdi ki, bütün AÜB-lər həm təcrid edilmiş, həm də visinal silanol qrupları ilə reaksiya girir və eyni zamanda siloksan qruplarına qarşı da əhəmiyyətli aktivlik göstərir.



Şəkil1. İQ-spektrlər:a) ilkin silikagel (SG₂₀₀); b) 600° C-yə qədər qızdırılmış silikagel (SG₆₀₀).

Butadienin qaz fazada polimerləşməsi üçün müxtəlif daşıyıcılar üzərində kobalt tərkibli katalitik ditiostemlərinin heterogenləşdirilməsi

Bunun üçün aşağıdakı daşıyıcılardan istifadə etdik :

1) AÜB ilə modifikasiya olunmamış ilkin SG₂₀₀ (SG₂₀₀₋₀); 2) AÜB ilə modifikasiya olunmamış ilkin SG₆₀₀ (SG₆₀₀₋₀); 3) TEA (SG₂₀₀₋₁); 4) DEAX (SG₂₀₀₋₂); 5) EADX (SG₂₀₀₋₃); 6) TMA (SG₂₀₀₋₄); 7) MAO (SG₂₀₀₋₅) ilə modifikasiya olunmuş SG₂₀₀; 8) TEA (SG₆₀₀₋₁); 9) DEAX (SG₆₀₀₋₂); 10) EADX (SG₆₀₀₋₃); 11) TMA (SG₆₀₀₋₄); 12) MAO (SG₆₀₀₋₅) ilə modifikasiya olunmuş SG₆₀₀; 13) AÜB ilə modifikasiya olunmamış ilkin Al₂O₃ (AO₂₀₀₋₀); 14) 600°C-də termiki işlənmiş və AÜB ilə modifikasiya olunmamış Al₂O₃ (AO₆₀₀₋₀); 15) AÜB ilə modifikasiya olunmamış ilkin seolit NaA (S₂₀₀₋₀); 16) 600°C-də termiki işlənmiş və AÜB ilə modifikasiya olunmamış seolit NaA (S₆₀₀₋₀).

Kobalt tərkibli katalitik ditiostemlərin heterogenləşməsini əsasən aşağıdakı üsullara aparılmışdır:

I. "Birbaşa hopdurulma" üsulu (fiziki adsorbsiya): 1) AÜB ilə modifikasiya olunmamış ilkin daşıyıcılara (SG₂₀₀₋₀, AO₂₀₀₋₀, S₂₀₀₋₀) Co-DTT (Kobaltın Ditiotörəməsi) həlledicidə (toluol, heksan və ya xlorbenzolda) $2.5 \cdot 10^{-6}$ mol/g miqdarında həll edilərək əlavə edilmişdir (hər təcrübə üçün 10,0 g daşıyıcı götürülmüşdür) və reaksiya 2 saat müddətində aparılmışdır. Reaksiyaya girməyən, fiziki adsorbsiya olunmamış Co-DTT-ni tamamilə aradan qaldırmaq üçün daşıyıcı hissə-hissə 4 dəfə 50 ml həlledici ilə yuyulmuşdur. Həlledicini Co-DTT ilə hopdurulmuş daşıyıcıdan uzaqlaşdırmaq üçün o 0,1 mm cəvə

sütununda 1,0 saat ərzində vakuumlaşdırılmışdır. Beləliklə, aşağıdakı heterogen katalizator komponentləri əldə edilmişdir: Kat-1, Kat-15, Kat-19 ($\text{Co} \sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/g daşıyıcı və ya $\sim 5,9 \cdot 10^{-5}$ g Co/g daşıyıcı);

2) Co-DTT-nin həlledicidə (toluol, heksan və ya xlorobenzol) məhlulu (SG_{600-0} , AO_{600-0} , S_{600-0}) daşıyıcılarına $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol/g daşıyıcı nisbətində əlavə edilir və 2 saat ərzində reaksiya aparılır. Qalan əməliyyatlar 1-ci mərhələdə olduğu kimi həyata keçirilir. Tərkibində $\sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı ($\sim 5,9 \cdot 10^{-5}$ q Co/g daşıyıcı) olan heterogen katalizator komponentləri (Kat-2, Kat-16, Kat-20) əldə edilir;

II. "Kovalent bağlanma" üsulu: 1) Co-DTT+AÜB+BD kompleks katalizatorun həlledicidə (toluol, heksan və ya xlorobenzolda) məhlulu (SG_{200-0} , AO_{200-0} , S_{200-0}) daşıyıcılarına $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı miqdarında, Al:Co=100:1 nisbətində əlavə edilmiş və reaksiya 2 saat ərzində davam etdirilmişdir. Qalan əməliyyatlar 1-ci mərhələdəki kimi aparılmışdır. Heterogen katalizatorlar Kat-3, Kat-17, Kat-21 ($\text{Co} \sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı və ya $\sim 5,9 \cdot 10^{-5}$ g Co/g daşıyıcı) əldə edilir;

2) Co-DTT+AÜB+BD kompleks katalizatorun həlledicidə (toluol, heksan və ya xlorobenzolda) məhlulu (SG_{600-0} , AO_{600-0} , S_{600-0}) daşıyıcılarına $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı miqdarında əlavə edilir və reaksiya 2 saat ərzində aparılır. Qalan əməliyyatlar 1-ci mərhələdə olduğu kimi həyata keçirilir. Heterogen katalizatorlar Kat-4, Kat-18, Kat-22 ($\text{Co} \sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı və ya $\sim 5,9 \cdot 10^{-5}$ g Co/g daşıyıcı) əldə edilir;

III. "Əvvəlcədən alüminiumlaşdırmaqla kovalent bağlanma" üsulu :1) Co-DTT+AÜB+BD kompleks katalizatorunun həlledicidə (toluol, heksan və ya xlorobenzolda) məhlulu SG_{200-1} - SG_{200-5} silika-gelləri üzərinə $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı miqdarında əlavə edilir və reaksiya 2 saat davam etdirilir. Qalan əməliyyatlar 1-ci mərhələdə olduğu kimi aparılır. Heterogen katalizatorlar Kat-5, Kat-7, Kat-11, Kat-13, Kat-23 (tərkibində $\sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı və yaxud $\sim 5,9 \cdot 10^{-5}$ g Co/g daşıyıcı) əldə edilir;

2) Co-DTT+AÜB+BD kompleks katalizatorunun həlledicidə (toluol, heksan və ya xlorobenzolda) məhlulu SG_{600-1} - SG_{600-5} silika-gelləri üzərinə $2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı miqdarında əlavə edilir və

reaksiya 2 saat davam etdirilir. Qalan əməliyyatlar 1-ci mərhələdə olduğu kimi aparılır. Heterogen katalizatorlar Kat-6, Kat-8, Kat-10, Kat-12, Kat-14, Kat-24 (tərkibində $\sim 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı və yaxud $\sim 5,9 \cdot 10^{-5}$ g Co/g daşıyıcı) əldə edilir.

Kat-23 (SG₂₀₀₋₁ ilə) və Kat-24 (SG₆₀₀₋₁ ilə) Kat-5 və Kat-6-ya bənzəyir, fərq ondadır ki, heterogenləşdirmə zamanı həlledici kimi benzol əvəzinə toluoldan istifadə edilmişdir. Bu katalizatorlar həmçinin silikagel üzərindəki Co-DTT-nin və AÜB-nin təbiətinə görə də fərqlənirlər.

Heterogen bifunksional kobalt ditiofosfat katalizatorlarının əsas xüsusiyyətləri Cədvəl 1-də verilmişdir.

Alınmış katalizatorun heterogen komponentlərinin və heterogen kobaltditiofosfat katalitik ditiosistemlərin aktivliyi və seçiciliyi butadienin qaz fazada polimerləşməsi prosesində sınaqdan çıxarılmışdır və müəyyən edilmişdir ki, daşıyıcının növü, heterogenləşdirmə üsulu və heterogenləşdirmə şərtləri tədqiq olunmuş katalizatorların aktivliyinə və stereoseçiciliyinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir (cədvəl 2). AÜB ilə modifikasiya olunmamış ilkin silikageldə (SG₂₀₀₋₀) "birbaşa hopdurulma" (fiziki adsorbsiya) üsulundan istifadə edərək Co-X-in heterogenləşdirməsindən sonra (Kat-1), tərkibində 1,4-sis-manqalarının miqdarı 90%, molekul kütləsi 330.000 və 210 kq PBD/g Co-saat katalizator məhsuldarlığı ilə yüksək molekullu polibutadien alınır. Eyni şərtlərdə, lakin 600°C-də termiki işlənmiş və AÜB ilə modifikasiya olunmamış silikageldən (SG₆₀₀₋₀) (Kat-2) istifadə edərkən bu göstəricilər 92%, 466.000 və 225 kq PBD/g Co-saat olur ki, bununla da axıncının ilkin silikagel SG-200-0 üzərində açıq üstünlüyünü göstərir (cədvəl 2).

AO₂₀₀₋₀ və S₂₀₀₋₀ daşıyıcıların üzərində heterogenləşdirilən Co-KTF ilə butadienin qaz fazada polimerləşməsindən aşağıdakı nəticələr əldə edilir: 1,4-sis-manqalarının miqdarı 91%, molekul kütləsi 290000, məhsuldarlığı 170 kq PBD/g Co-saat (Kat-5) və 1,4-sis-manqalarının miqdarı 92%, molekul kütləsi 260000 və məhsuldarlığı 190 kq PBD/g Co-saat (Kat-19). Oxşar şəraitlərdə AO₆₀₀₋₀ və S₆₀₀₋₀ katalizatorları ilə yüksək molekullu polibutadien müvafiq olaraq bu göstəricilərlə alınır: 1,4-sis-manqaları 93%, molekul kütləsi 310000, katalizatorun məhsuldarlığı 190 kq PBD/ g

Co-saat (Kat-16) və 1,4-sis-manqaları 93%, molekul kütləsi 280000 və katalizatorun məhsuldarlığı 200 kq PBD/g Co-saat (Kat-20) (Cədvəl 2).

Kat-3 (cədvəl 1) 1,4-sis-manqaları 93%, molekul kütləsi 270.000 və katalizator məhsuldarlığı 315 kq PBD/g Co-saatda olan polibutadien alınmasına imkan verir. Kat-4 (Cədvəl 1) bu göstəricilərlə polibutadien almağa imkan verir: 1,4-sis-manqaları 94%, molekul kütləsi 310000 və katalizator məhsuldarlığı 375 kq PBD/g Co-saat (Cədvəl 2) və bununla da "kovalent bağlanma" üsulunun effektivliyini təsdiqləyir.

İlkin silikagellə olduğu kimi, Co-KTF+DEAX+BD metal kompleksinin müvafiq olaraq alüminium oksid və seolit üzərində "kovalent bağlanma" üsulu ilə heterogenləşdirilməsi bu göstəricilərlə polibutadien əldə etməyə imkan verir: 93%, 300000, 255 kq PBD/g Co-saat (Kat-17) və 92%, 330000, 300 kq PBD/g Co-saat (Kat-21). Oxşar şəraitlərdə Kat-18 və Kat-22 ilə müvafiq olaraq aşağıdakı göstəricilər əldə edilir: 91%, 330000, 315 kq PBD/g Co-saat və 93%, 350000, 325 kq PBD/g Co-saat (cədvəl 2).

Əldə olunan nəticələr silikagelin alüminium oksid və seolit üzərində müəyyən üstünlüyünü göstərir. Buna görə, gələcək tədqiqatlar üçün **optimal daşıyıcı olaraq silikagel seçilmişdir**.

Kat-5 istifadə edildikdə (cədv.1) 1,4-sis-manqalarının miqdarı 97%, molekul kütləsi 420000 və katalizator məhsuldarlığı 435 kq PBD/g Co-saat olan PBD əldə edilir. Oxşar şəraitlərdə Kat-6 aşağıdakı göstəricilərlə PBD alınmasına imkan verir: 1,4-sis-manqalarının miqdarı 96%, molekul kütləsi 490000 və katalizator məhsuldarlığı 475 kq PBD/gCo-saat. Əldə edilmiş nəticələr göstərir ki, 600°C-də termiki işlənmiş silikagellə "əvvəlcədən alüminiumlaşdırmaqla kovalent bağlanma" üsulu ilə heterogenləşdirilmiş katalizatorlar ən yüksək effektivliyə malikdirlər.

Heterogen katalizatorlarda, eləcə də homogen analoqlarında kobaltın ligand əhatəsi katalizatorun səmərəliliyinə və alınan polimerlərin növünə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Belə ki, kobalt-ditiofosfat katalitik sistemləri (Kat-1-Kat-6) tərkibində 1,4-sis 90-97%, molekul kütləsi 270000-490000 və katalizator məhsuldarlığı 210-475 kq PBD/g Co-saat olan yüksək molekullu 1,4-sis-PBD alın-

masına imkan verir (Cədvəl 2).

Cədvəl1.

Heterogen bifunksional kobaltditiofosfat katalizatorlarının xüsusiyyətləri

NN	Katalizator	Üsul	Heterogenləşdirmənin şərtləri	[Co], mol Co/g daşıyıcı
1	2	3	4	5
1.	Kat-1	«Birbaşa hopdurulma»	SG₂₀₀-0+Co-X (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı), 2 saat qarışdırılır. Reaksiyaya girməyən və fiziki adsorbsiya olunmuş Co-DTT-ni tamamilə çıxarmaq üçün daşıyıcı 4 dəfə müvafiq həlledici ilə (hər biri 20 ml) yuyuldu. Həlledicini çıxarmaq üçün Co-DTT ilə hopdurulmuş daşıyıcı 0,1 mmHg 1,0 saat ərzində vakuumlaşdırıldı.	$1,0 \cdot 10^{-6}$
2.	Kat-2	«Birbaşa hopdurulma»	SG₆₀₀-0+Co-X (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“----“
3.	Kat-3	«Kovalent bağlanma»	SG₂₀₀-0+(Co-DFDTF+DEAX+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı), Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“----“
4.	Kat-4	«Kovalent bağlanma»	SG₆₀₀-0+(Co-DFDTF+DEAX+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“----“
5.	Kat-5	«əvvəlcədən alüminiumlaşdırmaqla kovalent bağlanma»	SG₂₀₀-1(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (benzolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“----“
6.	Kat-6	«-----»	SG₆₀₀-1(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (benzolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“----“
7.	Kat-7	«-----»	SG₂₀₀-2(DEAX)+(Co-DEDTK+DEAX+BD) (heksanda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“----“
8.	Kat-8	«-----»	SG₆₀₀-2(DEAX)+(Co-DEDTK+DEAX+BD) (heksanda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“----“
9.	Kat-9	«-----»	SG₂₀₀-3(EADX)+(Co-BKs+MAO+BD) (xlorbenzolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“----“

Cədvəl 1-n davamı

1	2	3	4	5
10.	Kat-10	«-----»	SG₆₀₀-3(EADX)+(Co-BKs+MAO+BD) (xlorbenzolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----”
11.	Kat-11	«-----»	SG₂₀₀-4(TMA)+(Co-BKs+TEA+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----”
12.	Kat-12	«-----»	SG₆₀₀-4(TMA)+(Co-BKs+TEA+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi	“-----”
13.	Kat-13	«-----»	SG₂₀₀-5(MAO)+(Co-NGDTF+DEAX+BD) (benzolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----”
14.	Kat-14	«əvvəlcədən alüminiumlaşdırmaqla kovalent bağlanma»	SG₆₀₀-5(MAO)+(Co-NGDTF+DEAX+BD) (benzolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----”
15.	Kat-15	«Birbaşa hopdurma»	AO₂₀₀-0+Co-KTF (heksanda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı, 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----”
16.	Kat-16	«Birbaşa hopdurma»	AO₆₀₀-0+Co-KTF (heksanda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----”
17.	Kat-17	«Kovalent bağlanma»	AO₂₀₀-0+(Co-KTF+DEAX+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----”
18.	Kat-18	«Kovalent bağlanma»	AO₆₀₀-0+(Co-KTF+DEAX+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----”
19.	Kat-19	«Birbaşa hopdurma»	S₂₀₀-0+Co-KTF (xlorbenzolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----”
20.	Kat-20	«Birbaşa hopdurma»	S₆₀₀-0+Co-KTF (xlorbenzolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----”
21.	Kat-21	«Kovalent bağlanma»	S₂₀₀-0+(Co-KTF+DEAX+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----”

Cədvəl 1-n davamı

1	2	3	4	5
22.	Kat-22	«Kovalent bağlanma»	S₆₀₀₋₀+(Co-KTF+DEAX+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	$1,0 \cdot 10^{-6}$
23.	Kat-23/0	«əvvəlcədən alüminiumlaşdırmaqla kovalent bağlanma»	SG₂₀₀₋₁(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	$1,0 \cdot 10^{-6}$
24.	Kat-24/0	«-----»	SG₆₀₀₋₁(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	$1,0 \cdot 10^{-6}$
25.	Kat-23/1	«-----»	SG₂₀₀₋₁(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (toluolda) ($5,0 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	$2,5 \cdot 10^{-6}$
26.	Kat-24/1	«-----»	SG₆₀₀₋₁(TƏA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (toluolda) ($5,0 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	$2,5 \cdot 10^{-6}$
27.	Kat-23/2	«-----»	SG₂₀₀₋₁(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (toluolda) ($7,5$ mmol/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	$5,0 \cdot 10^{-6}$
28.	Kat-24/2	«-----»	SG₆₀₀₋₁(TƏA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (toluolda) ($7,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	$5,0 \cdot 10^{-6}$
29.	Kat-23/3	«-----»	SG₂₀₀₋₁(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (toluolda) ($15,0 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	$1,0 \cdot 10^{-5}$
30.	Kat-24/3	«-----»	SG₆₀₀₋₁(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (toluolda) ($15,0 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=100:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	$1,0 \cdot 10^{-5}$
31.	Kat-23/4	«-----»	SG₂₀₀₋₁(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (benzolda) ($2,5$ mmol/g daşıyıcı; Al:Co=10:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	$1,0 \cdot 10^{-6}$
32.	Kat-24/4	«-----»	SG₆₀₀₋₁(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (toluolda) ($2,5$ mmol/g daşıyıcı; Al:Co=10:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----“

1	2	3	4	5
33.	Kat-23/5	«-----»	SG₂₀₀-1(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (benzolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=25:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----“
34.	Kat-24/5	«-----»	SG₆₀₀-1(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=25:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	“-----“
35.	Kat-23/6	«-----»	SG₂₀₀-1(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=50:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi	“-----“
36.	Kat-24/6	«əvvəlcədən alüminiumlaşdırmaqla kovalent bağlanma»	SG₆₀₀-1(TEA)+(Co-KTF+DİBAX+BD) (toluolda) ($2,5 \cdot 10^{-6}$ mol Co/g daşıyıcı; Al:Co=50:1), 2 saat qarışdırılır. Sonra 1 ci bənddə olduğu kimi.	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Eyni şəraitlərdə kobaltditiokarbamat katalitik sistemi dialkil-aluminummonoxlorid so-katalizatoru ilə (Kat-7 və Kat-8) müvafiq olaraq tərkibində 1,4-sis 55-61%, 1,2-36-40%, molekul kütləsi 220000-250000 və katalizator məhsuldarlığı 245-275 kq PBD/g Co-saat olan yüksək molekullu 1,4-sis+1,2-PBD əldə etməyə imkan verir (Cədvəl 2). Burada AÜB təbiətinin polimerləşmə prosesinin səmərəliliyinə təsirini xüsusilə vurğulamaq lazımdır. Belə ki, AÜB kimi alkilalüminiumdichlorid və ya alkilalüminium-seskvixloriddən istifadə edildikdə yüksək şaxəli və yüksək molekul kütləli 1,4-sis+1,2-PBD əldə edilir.

Alkilalüminiumhalogenid so-katalizatorundan istifadə edildikdə heterogenləşdirilmiş kobaltksantogenat katalitik ditiostemləri (Kat-9 və Kat-10) iştirakında tərkibində 1,4-sis-mağqaları 95-96%, molekul kütləsi 350000-420000 və katalizator məhsuldarlığı 425-450 kq PBD/g Co-saat olan yüksək molekul kütləli 1,4-sis-PBD əldə etmək mümkün olur. Amma bu zaman trialkilalüminiumdan (Kat-11 və Kat-12) istifadə edərkən, tərkibində 1,2-mağqaları 97-98%, molekul kütləsi 240000-270000 və məhsuldarlığı 475-500 kq PBD/g Co-saat olan yüksək molekullu kristallik sindiotaktik 1,2-PBD əldə edilir, ki bu da AÜB təbiətinin əhəmiyyətli rolunu göstərir (Cədv. 2).

Həm polimerləşmə prosesinin, həm də əldə edilmiş 1,4-sis-PBD-nin xassələrinin ən yaxşı göstəriciləri nəzərə alınaraq kobaltın optimal birləşməsi kimi - Co-KTF, silikagelin modifikasiyası

üçün optimal so-katalizator olaraq TEA və polimerləşmə zamanı optimal so-katalizator kimi – DIBAX seçildi.

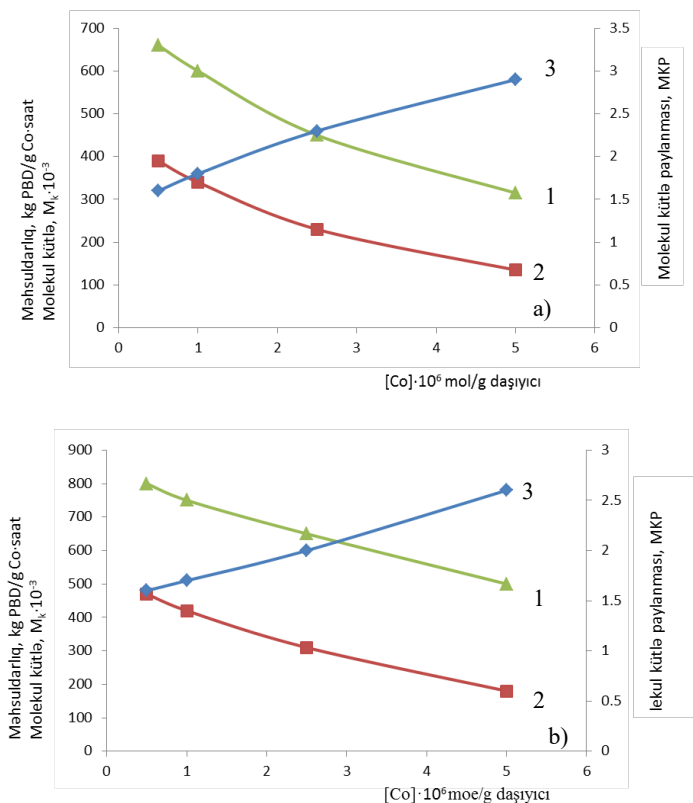
Cədvəl 2.

Butadienin qaz fazada polimerləşməsi zamanı heterogen katalitik ditosistemlərin aktivliyi və seçiciliyi. Şərtlər: heterogenləşdirilmə zamanı cədvəl 1 bax; polimerləşmə zamanı: $[Co]=1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/g daşıyıcı; $P_{BD}=1,0$ MPa; $T = 60^{\circ}C$; $\tau = 90$ dəq.

NN	Kataliza-tor	Məhsuldarlığı, kq PBD/g Co·saat	$M_w \times 10^{-3}$	MKP	Mikrostruktur, %		
					1,4-sis	1,4-trans	1,2-
1	2	7	8	9	10	11	12
1.	Kat-1	210	330	2,8	90	6	4
2.	Kat-2	225	466	2,6	92	5	3
3.	Kat-3	315	270	2,3	93	5	2
4.	Kat-4	375	310	2,0	94	4	2
5.	Kat-5	435	420	1,8	97	2	1
6.	Kat-6	470	490	1,6	96	2	2
7.	Kat-7	245	250	1,9	61	3	36
8.	Kat-8	275	220	2,1	55	5	40
9.	Kat-9	425	350	1,8	96	3	1
10.	Kat-10	450	420	2,0	95	3	2
11.	Kat-11	475	240	1,7	1	1	98
12.	Kat-12	500	270	1,9	2	1	97
13.	Kat-13	475	360	1,5	96	3	1
14.	Kat-14	575	380	1,6	96	2	2
15.	Kat-15	170	290	2,1	91	5	4
16.	Kat-16	190	310	2,2	93	4	3
17.	Kat-17	255	300	2,0	93	5	2
18.	Kat-18	315	330	2,1	91	6	3
19.	Kat-19	190	260	2,2	92	5	3
20.	Kat-20	200	280	2,3	93	5	2
21.	Kat-21	300	330	1,8	92	5	3
22.	Kat-22	325	350	1,9	93	4	3
23.	Kat-23/0	600	340	1,8	95	3	2
24.	Kat-24/0	750	420	1,7	96	3	1

Daşıyıcı üzərində Co-DTT qatılığının təsiri həm ilkin silikagel SG-200, həm də $600^{\circ}C$ -də termiki işlənmiş və TEA ilə əvvəlcədən modifikasiya olunmuş və “kovalent bağlanma” üsulu ilə heterogenləşdirilmiş Co-KTF+DIBAX+BD metal kompleks katalizatorunun aktivliyi aşağıdakı sabit dəyərlərdə öyrənilmişdir: Al:Co=100:1;

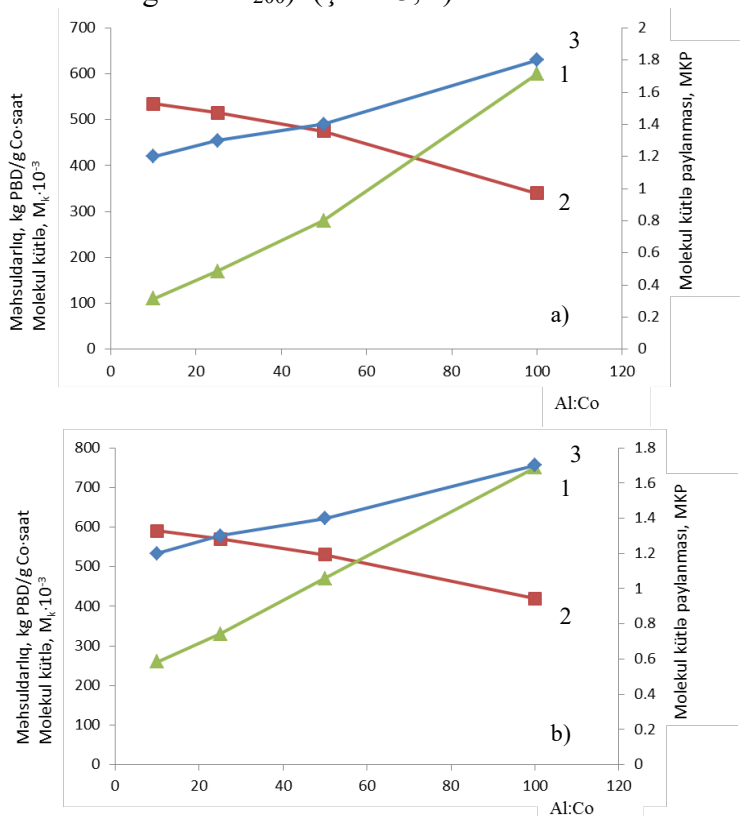
$P_{BD}=1,0$ MPa; $T=60^{\circ}\text{C}$; $\tau=90$ dəq. Bu şəraitdə Co qatılığının $(1.0-10.0)\cdot 10^{-6}$ mol/g aralığında artımı ilə katalizator məhsuldarlığının 650-315 kq PBD/g Co-saat və PBD-nin molekul kütləsinin $(375-135)\cdot 10^{-3}$ aralığında azalması müşahidə olunur. Bu zaman polimerin MKP-sı 1,6-dan 2,9-a qədər artır (Kat-23/0-Kat-23/3 - ilkin silika-gellə) (Şəkil 2, a). 600°C -də termiki işlənmiş silikagellə də analoji şəraitdə oxşar asılılıq müşahidə olunur. Eyni zamanda katalizatorun məhsuldarlığı 810 ilə 500 kq PBD/g Co-saat və polimerin molekul kütləsi 470000 ilə 180000 arasında azalır və eyni vaxtda MKP-si 1.5 ilə 2.6 arasında artır. Hər iki halda 1,4-sis-mənzəllərinin miqdarı 96-92% və 98-95% aralığında azalır (Kat-24/0 - Kat-24/3) (şək. 2, b).



Şəkil 2. Co-DTT konsentrasiyasının daşıyıcıda katalizatorun məhsuldarlığına (1), molekul kütləsinə (2) və polibutadienin molekul kütlə paylanmasına təsiri (3): a) SG₂₀₀; b) SG₆₀₀

Əldə olunan nəticələri nəzərə alaraq və istifadə olunan katalizatorun miqdarına qənaət etmək üçün **Co-KTF-in daşıyıcı üzərində optimal konsentrasiyası gələcək tədqiqatlar üçün $[Co]=1.0 \cdot 10^{-6}$ mol/g seçilmişdir.**

Heterogenləşdirmə zamanı Al:Co nisbətinin təsiri (10-100):1 aralığında öyrənilmişdir və bu nisbət artdıqca katalizatorun məhsuldarlığı 110-600 kq PBD/g Co.saat və MKP-sı 1,2-dən 1,8-ə qədər artması, eyni zamanda molekul kütlənin 535000-dən 340000-ə qədər azalması müşaidə olunur. Bu zaman 1,4-sis-manqalarının miqdarı, demək olar ki, dəyişməz qalır (Kat-23/0, Kat-23/4, Kat-23/5 və Kat-23/6 - ilkin silikagellə SG₂₀₀). (Şəkil 3, a).

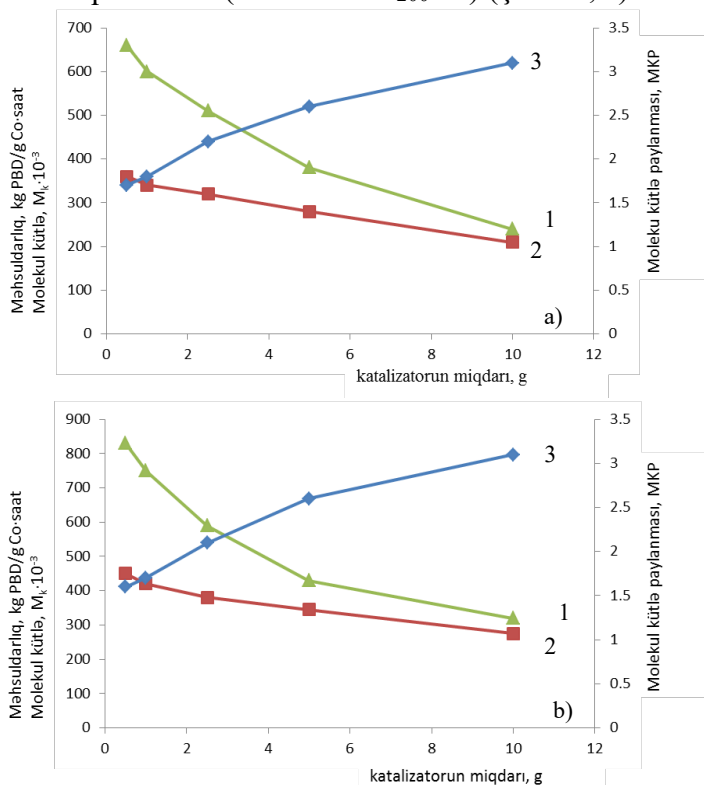


Şəkil 3. Heterogenləşdirmə zamanı Al:Co nisbətinin katalizatorun məhsuldarlığına (1), molekul kütləsinə (2) və polibutadienin MKP-na təsiri (3): a) SG₂₀₀; b) SG₆₀₀

Analoji şəraitlərdə silikagel SG₆₀₀ katalizatorunun məhsuldarlığının 260-750 kq PBD/g Co-saat və MKP qiymətinin 1,2-1,7 aralığında artmasını, molekul kütlənin (590-420)·10³ aralığında və 1,4-sis-manqalarının miqdarının 95-96% aralığında azalmasını müşahidə etmək mümkün olur (Şəkil 3, b).

Heterogenləşdirmə zamanı Al:Co nisbəti 100:1 ən optimal nisbət olaraq seçildi.

Heterogen katalizatorun miqdarının 0,5-10,0 q aralığında artması ilə katalizatorun məhsuldarlığı 660-240 kq PBD/g Co-saat, polimerin molekul kütləsi 360000-dən 210000-ə qədər və 1,4-sis-manqalarının miqdarı 95-dən 92%-ə qədər azalır. Bu zaman MKP 1.7-dən 3.1-ə qədər artır (Kat-23/0 SG₂₀₀ ilə) (Şəkil 4, a).

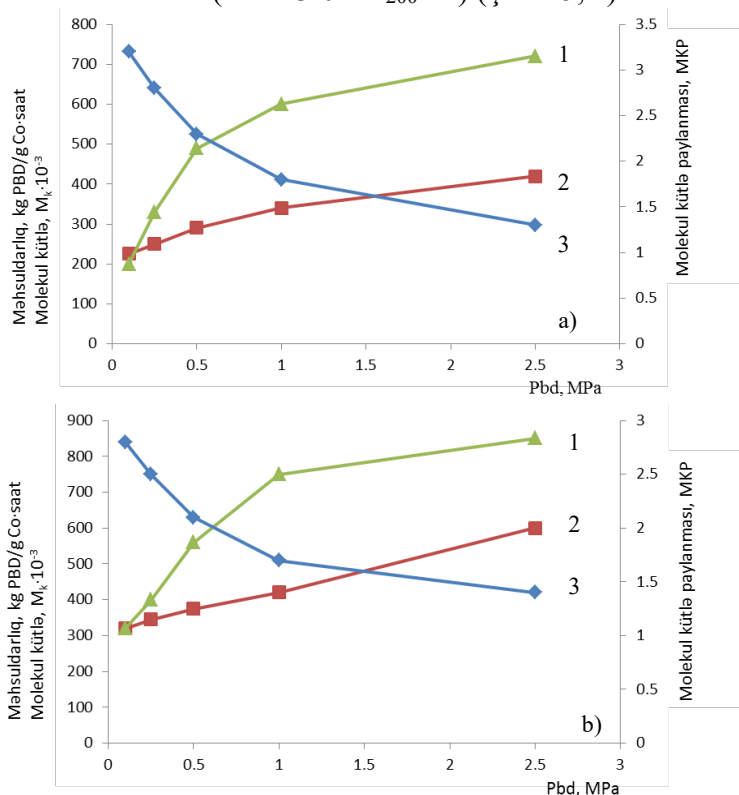


Şəkil 4. Katalizator miqdarının katalizatorun məhsuldarlığına (1), molekul kütləsinə (2) və polibutadienin MKP-na (3) təsiri: a) SG₂₀₀; b) SG₆₀₀

SG₆₀₀ silikageli ilə oxşar şərtlərdə, katalizator məhsuldarlığının 830-320 kq PBD/g Co-saat aralığında, molekul kütləsinin 450000-dən 270000-ə qədər və 1,4-sis-manqalarının miqdarının 97-dən 92%-ə qədər azalması, eyni vaxtda MKP-nin 1,6-dan 3.1-ə qədər artması müşahidə olunur (Kat -24/0) (Şəkil 4, b).

Katalizatorun optimal miqdarı bütün tədqiqatlar üçün 1,0 gram seçilmişdir.

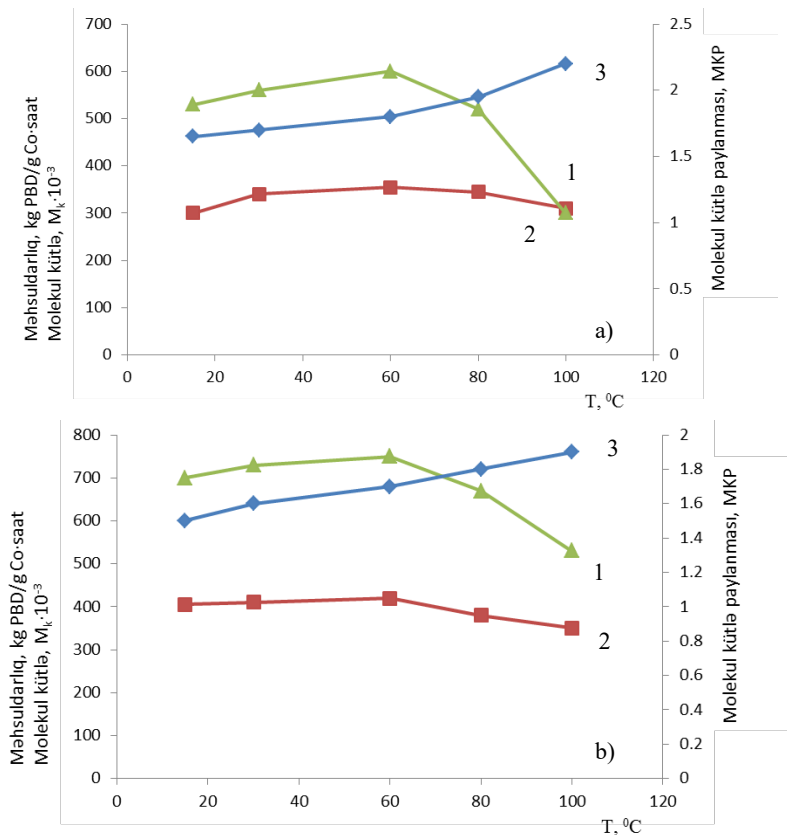
Butadienin təzyiqinin 0,1-dən 2,5 MPa-a qədər artması katalizatorun məhsuldarlığının 200 ilə 720 kq PBD/g Co-saat, PBD-nin molekul kütləsinin 225000-dən 420000-ə və 1,4-sis-manqalarının miqdarının 92%-dən 97%-ə qədər artmasına və MKP-nin 3.2-dən 1.3-ə qədər azalmasına səbəb olur (Kat-23/0 SG₂₀₀ ilə) (Şəkil 5, a).



Şəkil 5. Butadienin təzyiqinin katalizatorun məhsuldarlığına (1), molekul kütləsinə (2) və polibutadienin MKP-na (3) təsiri: a) SG₂₀₀; b) SG₆₀₀

Oxşar bir asılılıq SG₆₀₀ silikageli ilə müşahidə olunur və bu zaman katalizatorun məhsuldarlığı 320-850 kq PBD/g Co-saat, molekul kütləsi 320.000-600.000 və 1,4-sis-manqalarının miqdarı 93%-dən 96% -ə qədər artır, MKP isə 2,8-dən 1,4-ə qədər azalır (Kat-24/0) (Şəkil 5, b). **Optimal təzyiq olaraq 1MPa seçilmişdir.**

Temperaturun təsiri 15-100°C aralığında öyrənilmişdir. Şəkil 6,a-dan göründüyü kimi Kat-23 (SG₂₀₀) iştirakı ilə temperaturun 15 dən 60°C arasında artması məhsuldarlığın 530 dan 600 kq PBD/g Co-saat qədər artmasına səbəb olur. Temperaturun daha sonra 100°C-yə qədər artması məhsuldarlığın 300 kq PBD/g Co-saat-a qədər azalmasına səbəb olur.



Şəkil 6. Reaksiyanın temperaturunun katalizator məhsuldarlığına(1), molekul kütləsinə(2) və polibutadienin MKP-na (3) təsiri: a) SG₂₀₀; b) SG₆₀₀

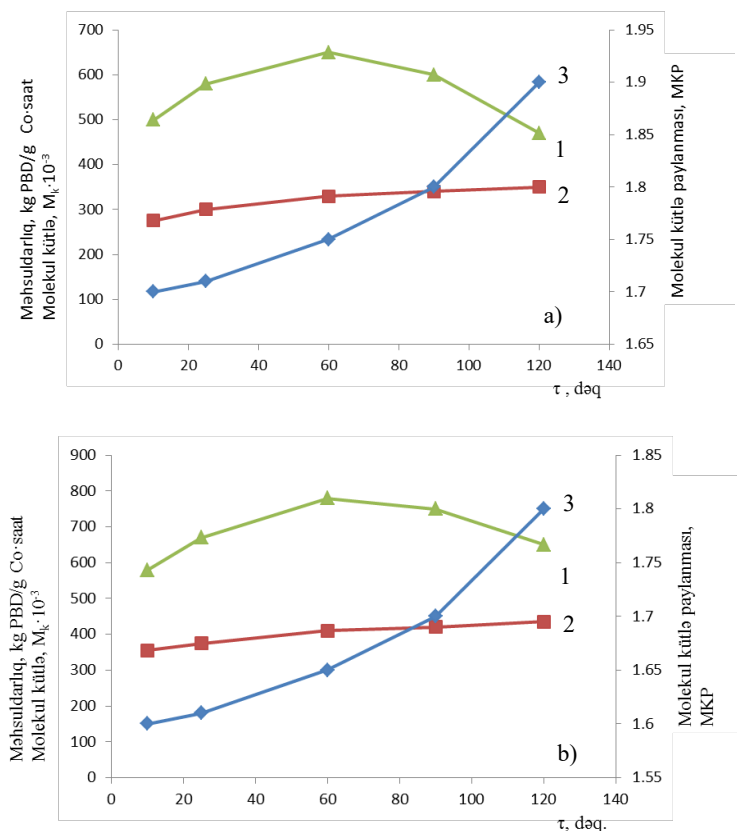
Oxşar bir asılılıq molekul kütləsinin dəyişməsində də müşahidə olunur: temperaturun 15-dən 60°C-yə qədər artması ilə bu göstərici 300000-dən 355000-ə qədər artır və 100°C-yə qədər artması ilə 310000-ə qədər azalır. 15-100°C temperatur aralığında MKP qiyməti 1.7-2.2 aralığında artır və 1,4-sis-manqalarının miqdarında isə əhəmiyyətli dərəcədə dəyişiklik nəzərə çarpmır (93-95%).

Kat-24/0 (SG₆₀₀ silikageli ilə) iştirakında temperaturun 15-60°C aralığında artması zamanı katalizatorun məhsuldarlığı 700-dən 750 kq PBD/g Co-saat-a qədər artır və polimerin molekul kütləsi 405000-420000 arasında cüzi dəyişir. Daha sonra temperaturun 100°C-yə qədər artması həm məhsuldarlığın 530 kq PBD/g Co-saat-a, həm də PBD-nin molekul kütləsinin 350000-ə qədər azalmasına gətirib çıxarır. 15-100°C temperatur aralığında MKP 1,5-dən 1,9-a qədər artır, amma 1,4-sis-manqalarının miqdarında əhəmiyyətli dərəcədə dəyişiklik müşahidə olunmur (93-95%) (Şəkil 6, b).

Prosesin ən yaxşı nəticələrini nəzərə alaraq, yüksək temperaturlarda dezaktivasiyanın mümkünlüyü səbəbindən heterogenləşdirilmiş katalizatorun aktivliyi azaldığı üçün **optimal reaksiya temperaturu kimi 60°C seçildi.**

Polimerləşmə müddəti həm iqtisadi baxımdan, həm də alınmış polibutadienin xüsusiyyətlərinə görə proses göstəriciləri arasında xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Kat-23/0 (SG₂₀₀ silikageli ilə) polimerləşmə müddəti 10-dan 60-dəqiqəyə qədər artırıldıqda, katalizatorun məhsuldarlığı kəskin şəkildə 420-dən 700 kq PBD/g Co-saat-a qədər artır, amma 120 dəqiqəyə qədər artırılanda 470 kq PBD/g Co-saat-a qədər azalır. 10-120 dəqiqə intervalında alınmış polimerin molekul kütləsi (275-350)·10³ aralığında artır, amma 1,4-sis-manqalarının miqdarı (93-95%) əhəmiyyətli dərəcədə dəyişmir (Şəkil 7, a). Kat-24/0 istifadə edilərkən də (silikagel SG₆₀₀ ilə) analoji oxşarlıq müşahidə olunur. Polimerləşmə müddətinin 10 dəqiqədən 60 dəqiqəyə qədər artması ilə katalizatorun məhsuldarlığı 550-dən 800 kq PBD/g Co-saat-a qədər artır, amma 120 dəq qədər artırılanda 650 kq PBD/g Co-saat-a qədər azalır. Polimerləşmə müddətinin 10-120 dəq. intervalında polimerin molekul kütləsi 355000-dən 435000-ə qədər artır, molekul kütlə paylanması və 1,4-sis-manqalarının miqdarı bir qədər dəyişir - müvafiq olaraq 1.6-1.8 və 94-96% (Şəkil 7, b). Nisbətən

yüksək məhsuldarlığı və alınmış polimerin xüsusiyyətlərinə görə ən yaxşı göstəriciləri nəzərə alaraq, **optimal polimerləşmə müddəti 90 dəqiqə olaraq seçildi.**



Şəkil 7. Reaksiya vaxtının katalizatorun məhsuldarlığına(1), molekul kütləsinə (2) və polibutadienin molekul kütlə paylanmasına (3) təsiri: a) SG₂₀₀; b) SG₆₀₀

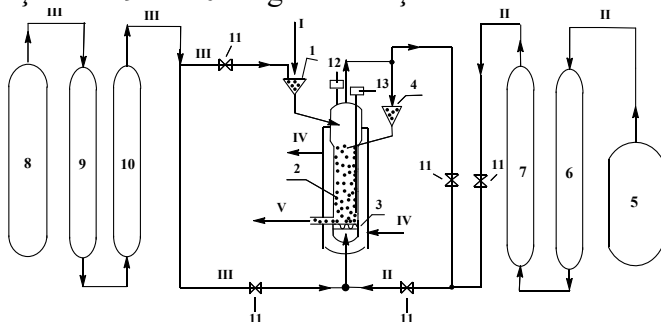
Tədqiqatlar nəticəsində aşağıdakı optimal parametrlər seçildi:

- Optimal daşıyıcı - silikagellər SG₂₀₀ və SG₆₀₀;
- Optimal so-katalizatorlar - TEA və ya MAO silikagelin modifykasiyası zamanı ("əvvəlcədən alüminiumlaşdırmada");
- Heterogenləşmə zamanı Co-DTT-nin optimal qatılığı-[Co]= $2.5 \cdot 10^{-6}$ mol/g;

- Al:Co=100:1 - heterogenləşdirmə zamanı optimal nisbət;
- Co-KTF+DIBAX+BD (toluol, benzol, heksan, xlorobenzolda olan məhlul) heterogenləşdirmə zamanı optimal homogen katalitik kompleks;
- "Əvvəlcədən alüminiumlaşdırmaqla kovalent bağlanma" üsulu ilə heterogenləşdirmə - heterogenləşdirmənin ən optimal üsulu;
- $[Co]=1.0 \cdot 10^{-6}$ mol/g; Al:Co=100:1; $P_{BD}=1.0$ MPa; $T=60^{\circ}C$; $\tau=90$ dəq. - butadienin qaz fazada polimerləşməsi üçün optimal şərait.

Optimal şəraitdən və optimal katalizatorlar Kat-23/0 və Kat-24/0-dan istifadə edərək, məhsuldarlığı 600-750 kq PBD/g Co-saat, molekul kütləsi 340000-420000, MKP 1,7-1,8 və 1,4-sis-mağqalarının miqdarı 95-96% olan yüksək molekul kütləli 1,4-sis-PBD əldə etmək mümkün olur.

Şəkil 8-də göstərilən fasiləsiz işləyən metal laboratoriya qurğusunda butadienin qaz fazada polimerləşmə prosesini sınaqdan keçirərkən bu optimal parametrlərdən istifadə edildi. Tədqiqatın nəticələri Şəkillər 9 və 10-da göstərilmişdir.



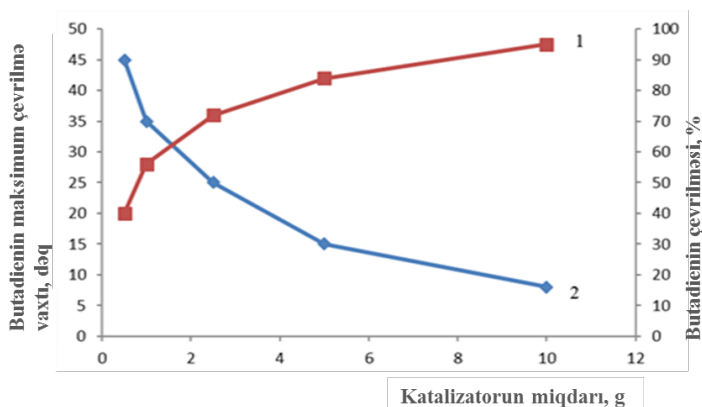
Şəkil 8. Butadienin davamlı qaz fazada polimerləşməsinin sxemi.

1-heterogen katalizator üçün tutum; 2- reaktor; 3- filtr vidası; 4- heterogen katalizator üçün geri dönüş tutumu; 5- butadien üçün tutum; 6,7- alüminium oksid və molekulyar ələk ilə qurutma sütunları; 8- ətalətli qaz üçün tutum (argon və ya azot); 9, 10 – alüminium oksid və nikel-xrom katalizatorları ilə olan qurutma sütunları; 11- klapan; 12- butadien təzyiq tənzimləyicisi; 13- reaktorun temperatur tənzimləyicisi; Axınlar: I - yeni hazırlanmış heterogen katalizator; II - butadien; III - inert qaz; IV - soyutma-

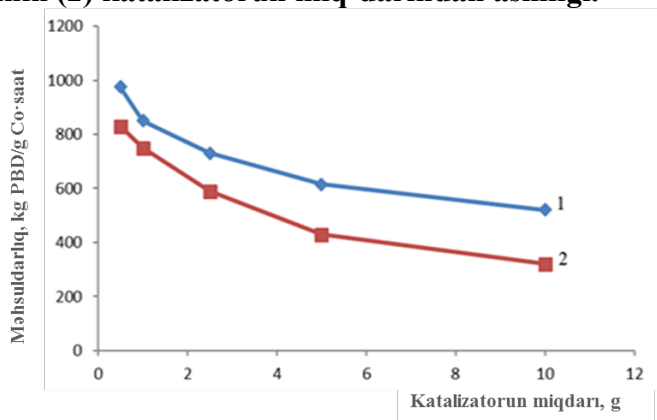
istilik agenti (xüsüsən su); V- polibutadien.

Göründüyü kimi, katalizatorun miqdarının 0.5-10 q arasında artması ilə butadienin çevrilməsi 40-95% arasında artır, maksimum çevrilmə vaxtı isə 45-10 dəq. aralığında azalır (Şəkil 9). Bu zaman katalizatorun məhsuldarlığı 975-520 kq PBD/g Co-saat aralığında azalır (Şəkil 10).

Alınan nəticələr yarımfasiləsiz qurğuda butadienin qaz fazada polimerləşməsi zamanı əldə edilən nəticələrə uyğun gəlir (Şəkil 3 və 10).



Şəkil 9. Butadienin çevrilməsi-nin (1) və maksimum çevrilmə vaxtının (2) katalizatorun miq-darından asılılığı.



Şəkil 10. Fasiləsiz (1) və yarımfasiləsiz (2) işləyən qurğularda məhsuldarlığın katalizatorun miqdarından asılılığı.

Nəticələr göstərir ki, heterogenləşdirilmiş kobalt tərkibli katalitik ditiostemlər də homogen analoqları kimi, butadienin qaz fazada stereomüntəzəm polimerləşməsi üçün yüksək effektivli katalizatorlardır. Effektivlik baxımından, bu heterogen sistemlər həm homogen analoqlarından, həm də hazırda məlum olan digər katalitik sistemlərdən xeyli üstündür.

Butadienin qaz fazada polimerləşməsində bütün çevrilmə reaksiyaları heterogen katalizatorun səthində və daxilində gedir. Təklif etdiyimiz modeldə, reaksiya zonasında butadienin sabit təzyiqi səbəbindən monomerin qatılığı müəyyən bir qiymətdə sabit saxlanıldığını qəbul edərək biz bilərəkdən katalizator hissəciklərinin səthi və ümumi kütləsi arasındakı fərqi nəzərə almırıq. Onların bir-birinə nisbəti Henri qanunu ilə təsvir edilmişdir:

$$[M]=K \cdot P_{BD} \dots (1)$$

burada, $[M]$ -monomerin qatılığı, P_{BD} - monomerin təzyiqi, K - Henri sabitidir.

Qaz fazada polimerləşmə prosesini modelləşdirərkən butadienin polimerləşməsinin aşağıdakı elementar mərhələləri nəzərə alınmışdır: asidoliqandların mübadiləsi; alkilləşmə; polimer zəncirinin böyümə mərkəzlərinin əmələ gəlməsi; polimer zəncirinin böyüməsi; polimer zəncirinin monomərə ötürülməsi; AÜB iştirakı ilə polimer zəncirinin məhdudlaşdırılması da daxil olmaqla bimolekulyar aktivləşmə.

"Potensial" aktiv mərkəzlərin sayı C və aktiv mərkəzlərinin ümumi sayı P^* aşağıdakı tənliklərlə ifadə edilmişdir:

$$C = C_0 \exp(-k_e Mt) \dots (2) \quad \text{və} \quad P^* = \frac{k_p MC_0}{k_d - k_e M} [\exp(-k_e Mt) - \exp(-k_d t)] \dots (3).$$

Monomerin sərf olunma sürəti polimerləşmə vaxtının funksiyası kimi ifadə edilir:

$$R^* = k_e MC_0 \exp(-k_e Mt) + \frac{k_p k_e M^2 C_0}{k_d - k_e M} [\exp(-k_e Mt) - \exp(-k_d t)] \dots (4).$$

Polimerin çıxımı (Y) aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$Y = \frac{k_p M - k_e M + k_d}{k_d - k_e M} \cdot C_0 \cdot [1 - \exp(-k_e Mt)] + \frac{k_p k_e M^2}{k_d (k_d - k_e M)} \cdot C_0 \cdot [1 - \exp(-k_d t)] \dots (5).$$

Orta ədədi və orta çəki molekul kütlələri (M_n и M_w) və

polimerin MKP ($MKP=M_w/M_n$) aşağıdakı tənliklərlə göstərilə bilər:

$$\bar{M}_n = \frac{M_w \sum_{n=1}^{\infty} n(P_n^* + P_n)}{\sum_{n=1}^{\infty} (P_n^* + P_n)} \dots (6) \quad \bar{M}_n = \frac{M_w \sum_{n=1}^{\infty} n^2 (P_n^* + P_n)}{\sum_{n=1}^{\infty} n(P_n^* + P_n)} \dots (7) \quad \dots (8)$$

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 (P_n^* + P_n) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (P_n^* + P_n)}{\left[\sum_{n=1}^{\infty} n(P_n^* + P_n) \right]^2}$$

burada, polibutadien üçün M_w – orta çəki və M_n – orta ədədi molekul kütlələridir.

Tənliklər (1)-(8), heterogenləşdirilmiş bifunksional kobalt tərkibli katalitik ditosistemlər iştirakında butadienin qaz fazada polimerləşməsi prosesinin tamamilə yeni bir modelinin qurulmasına imkan verir. Bu tənliklərdə katalizatorun qatılığı, aktiv böyümə mərkəzlərinin ümumi sayı, monomerin sərf sürəti, polimerin çıxımı, polimerləşmə dərəcəsi, son “ölü” polimer zəncirinin qatılığı, polimerin molekul kütləsi və molekul kütlə paylanması makroskopik şəraitlərin (məsələn, butadienin təzyiqi və polimerləşmə vaxtı) funksiyaları kimi təsvir edilmişdir. Bu tənliklərdən istifadə edilərək butadienin qaz fazada polimerləşməsi prosesi qənaətbəxş şəkildə modelləşdirilə bilər.

Yuxarıda göstərilən kinetik model təcrübi nəticələri aydınlaşdırmaq və polimerləşmə sürətini proqnozlaşdırmaq üçün rahat şəkildə istifadə edilə bilər. Bu modeldən istifadə edərək və müəyyən şərtləri nəzərə alaraq, butadienin qaz fazada polimerləşməsi sahəsində aparılan təcrübələr məmnuniyyətlə modelləşdirilə bilər. Təklif olunan model, butadienin qaz fazada polimerləşməsi zamanı molekul kütlə və molekul kütlə paylanmasının dəyərlərini təxmin etmək üçün istifadə edilə bilər.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Homogen bifunksional kobalt tərkibli katalitik ditosistemlər müxtəlif daşıyıcılar üzərində "fiziki adsorbsiya", "əvvəlcədən alüminiumlaşdırma" və "kovalent bağlanma" üsulları ilə heterogenləşdirilmişdir [3;4;5;12;17;18].
2. Kobalt və alüminium birləşmələrinin, həmçinin həlledicinin təbiətinin, heterogenləşdirmə zamanı kobalt birləşməsinin qatılığının və Al:Co nisbətinin, eləcə də polimerləşmə şəraitinin (katalizatorun miqdarı, butadienin təzyiqi, reaksiyanın temperaturu və müddəti) katalizatorun məhsuldarlığına, polimerin molekul kütləsinə və molekul-kütlə paylanmasına təsiri butadienin qaz fazada polimerləşməsi üçün hazırlanmış yarımfasiləsiz rejimdə işləyən laboratoriya qurğusunda öyrənilmişdir [1;2;3;5;6;7;8;9;12;13;14;15;16;-17;18].
3. Butadienin qaz fazada polimerləşməsi üçün optimal katalizator olaraq 600°C temperaturda işlənmiş silikagel üzərində (SG₆₀₀) "əvvəlcədən alüminiumlaşdırmaqla kovalent bağlanma" üsulu ilə heterogenləşdirilmiş Co-KTF+DIBAX+BD bifunksional katalitik ditosistem seçilmişdir [5;9;10;11;16;17;18].
4. Optimal heterogenləşdirilmiş katalizatordan istifadə edərək butadienin qaz fazada polimerləşməsi üçün aşağıdakı optimal şəraitlər seçilmişdir: $[Co]=1.0 \cdot 10^{-6}$ mol/g; Al:Co=100:1 (heterogenləşdirmə üçün) və $P_{BD}=1.0$ MPa; $T=60^{\circ}C$; $\tau=90$ dəq. (polimerləşmə zamanı) [5;6;7;8;16;17;18].
5. Optimal şəraitdə katalizatorun məhsuldarlığı 600-750 kq PBD/g Co-saat olmaqla molekul kütləsi 340000-420000, molekul kütlə paylanması 1.7-1.8 və 1.4-sis-manqalarının miqdarı 95-96% olan yüksək molekul kütləli 1,4- sis-polututadien əldə edilmişdi [5;9;10;12;17;18].
6. Optimal heterogen katalizatordan və optimal şəraitdən istifadə edərək fasiləsiz işləyən laboratoriya qurğusunda butadienin qaz fazada polimerləşməsinin kinetikaşı öyrənilmiş və prosesin əsas elementar mərhələləri müəyyən edilmişdir: asidoligandın mübadiləsi; alkilləşmə; polimer zəncirinin böyüməsi; polimer zəncirinin monomərə ötürülməsi; böyümə mərkəzlərinin

bimolekulyar aktivsizləşməsi və alüminium üzvi birləşməsinin iştirakı ilə redoks məhdudlaşdırılması [9;10].

7. Polimer zəncirinin böyüməsi, ötürülməsi və aktivsizləşdirilməsi kimi elementar mərhələlərinin aktivləşmə enerjiləri və müvafiq sürət əmsallarının dəyərləri müəyyən edilmişdir: $E_p=35,7$ kC/mol, $k_{p0}=19,5 \cdot 10^4$ l/mol·s; $E_d=41,7$ kC/mol, $k_{d0}=4,4 \cdot 10^{-3}$ s⁻¹; $E_{tr}=49,8$ kC/mol, $k_{tr0}=52,2$ l/mol·s [9;10].
8. Kinetik tədqiqatlara əsasən, heterogenləşdirilmiş kobalt tərkibli katalitik ditiosistemlərindən istifadə edərək, polimerləşmə prosesi üçün model təklif olunur ki, bu da butadienin qaz fazada polimerləşməsi zamanı molekul kütlə və molekul kütlə paylanmasını proqnozlaşdırmaq üçün istifadə edilə bilər. [10].
9. Polimer hissəciklərinin əmələ gəlməsinin mümkün variantları və *in situ* polimerləşmə yolu ilə əldə edilən polibutadien kompozitlərinin xüsusiyyətləri nəzərdən keçirilir [15].
10. Bu işdə təklif olunan yeni katalizatorların yaradılması üsulları müxtəlif polimerlərin sintezi üçün olefin və dien karbohidrogenlərinin qaz fazada oliqomerləşmə və polimerləşməsi proseslərində istifadə oluna bilən yüksək aktivliyə və seçiciliyə malik heterogenləşdirilmiş metalkompleks katalitik sistemlərin əldə edilməsinə imkan verir. [5;17;18].

DİSSERTASIYA İŞİNİN MÖVZUSUNA AİD ÇAP OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI:

1. Насиров, Ф.А., Новрузова, Ф.А., Салманов, С.С. Газофазная полимеризация бутадиена. // Тезисы докл. VI Бакинской Международной Мамедалиевской Нефтехимической Конференции, посвященной 100-летию акад. Ю.Г.Мамедалиева, – Баку, – 27-30 сентябрь, – 2005, – с.161.
2. Nasirov, F.A., Novruzova, F.M., Salmanov, S.S. Butadiene gas phase polymerization with cobalt-containing catalytic dithiosystems // XVII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-17, – Athens-Crete, Greece, – May 15-19, – 2006, – p.681-682.
3. Nasirov, F.A. Butadienin qaz fazada polimerləşməsi üsulu. Azərbaycan Respublikası patenti № 2006 0065 (2006) / Nasirov F.A., Novruzova F.M., Salmanov S.S. [və b.].
4. Bifunctional catalysts for production and stabilization of stereoregular polybutadienes. In the book: synthesis in the field of oil-refining, petrochemistry, organometallic and ionic-liquid catalysis (Collected papers of IPCP ANAS) / Azizov A.H. [et al.]. – Baku: “Elm”, – 2009. – p.335 -369.
5. Nasirov, F.A. Gas Phase Polymerization of Butadiene on Heterogenized Cobalt-containing Catalytic Dithiosystems / Nasirov F.A., Novruzova F.M., Salmanov S.S. [et al.] // Iranian Polymer Journal, – 2009. Vol.18, № 7, – p.521-533.
6. Nəsirov, F.Ə., Salmanov, S.S., Novruzova, F.M., Cənabəyov, N.F. Butadienin heterogenləşdirilmiş kobalt katalitik ditiostemlər üzərində qaz fazada polimerləşməsi // VII Bakı Beyn. Məmmədəliyev Konfransı, – Bakı,– 29 sent. – 20kt. – 2009, – s. 270-271.
7. Salmanov, S.S., Nasirov, F.A., Janıbayov, N.F. New heterogenized cobalt containing catalytic dithiosystems for gas phase polymerization of butadiene // Third International Caucasian symposium on polymers and advanced materials. – Georgia, Tbilisi,– 1-4 September, – 2013, – p.66.

8. Nasirov, F.A., Salmanov, S.S., Janibayov, N.F. Gas phase polymerization of butadiene on heterogenized cobalt containing catalytic dithiosystems // II Российско-Азерб. Симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», – Санкт-Петербург, Россия,– 17-19 сентября, – 2013, – с.50.
9. Salmanov, S.S. Novel Heterogenized Cobalt Containing Dithiosystems for Gas Phase polymerization of Butadiene. In: High-performance polymers for engine-ering-based composites / S.S.Salmanov, F.A.Nasirov, N.F.Janibayov // App.Acad.Press and CRC Press USA, – 2016. – p. 59-76.
10. Салманов, С.С. Газофазная полимеризация бутадиена в присутствии гетерогенизированной бифункциональной кобальтсодержащей каталитической дитиосистемы // – Баку: Научные труды Азербайджанского Технического Университета, – 2018. №2, – с. 143-147.
11. Nasirov, F.A., Taghiyeva, A.M., Salmanov, S.S., Taghizade, Z.Y., Rafiyeva, S.R., Janibayov, N.F. Kinetics optimization and mechanism confirmation of gas phase polymerization of 1,3-butadiene // Professor S.Ə.Sultanovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi-Texniki Konfransı “Yanacaqlar, yanacaq komponentləri, xüsusi təyinatlı mayelər, yağlar və aşqarlar”, Məruzələrin Tezisləri, – Bakı, – 3 oktyabr, – 2017, – s. 15.
12. Тагизаде, З.Я., Салманов, С.С., Гасанова, Г.Н., Тагиева, А.М., Рафиева, С.Р., Насиров, Ф.А. Гетерогенизированные Кобальт-, Никель- и Неодимсодержащие и каталитические системы для газофазной полимеризации бутадиена // Sumqayıt Dövlət Universitetinin yaradılmasının 55 illiyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfransın Materialları, – Sumqayıt, – 15-16 noyabr, – 2017, – s. 64-65.
13. Nasirov, F.A., Taghizade, Z.Y., Salmanov, S.S., Hasanov, a G.N., Taghiyeva, A.M., Rafiyeva, S.R. Dienes polymerization by bifunctional cobalt-containing catalytic dithiosystems, supported on nanomaterials // Международная научно-практическая конференция, посвященная 110-летию

- академика В.С.Алиева, – Баку, – 9-10 октября, – 2018, – с.11-12.
14. Taghizade, Z.Y., Salmanov, S.S., Hasanova, G.N., Tağıyeva, A.M., Rafiyyeva, S.R., Nasirov, F.A. Heterogenized bifunctional cobalt-containing catalytic dithiosystems for gas phase and slurry polymerisation of dienes // 7th Rostocker international conference. – Germany, – 26-27 July, – 2018, – p 99.
 15. Salmanov, S.S. Heterogenization of bifunctional cobalt containing catalytic dithiosystems for gas phase polymerization of butadiene / S.S.Salmanov, Z.Y.Taghizade, A.M.Taghiyeva [et al.] // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, – 2019. Vol.20, № 1, – p.85-98.
 16. Тагизаде, З.Я., Рафиева, С.Р., Тагиева, А.М., Салманов, С.С., Гасанова, Г.Н., Насиров, Ф.А. Гетерогенизированные на различных наноносителях никель- и кобальтсодержащие дитиосистемы – высокоэффективные катализаторы процессов растворной и газофазной полимеризации бутадиена // Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Gəncə Dövlət Universiteti, Beynəlxalq Elmi Konfrans, – Gəncə, – 03-04 may, – 2019, – s.181-182.
 17. Салманов, С.С. Влияние условий реакции на процесс газофазной полимеризации бутадиена в присутствии гетерогенизированных кобальтдитиофосфатных катализаторов // – Москва: Евразийский Союз ученых, Международный Научно-Исследовательский журнал, – 2019. № 9(66), – с. 37-44.
 18. Salmanov, S.S. Influence of the reactions conditions on the gas-phase polymerization process of butadiene in the presence of heterogenized cobalt dithiophosphate catalysts // – Baku: Processes of petrochemistry and oil refining, – 2019. Vol.20, №4, – p.356-372.

Dissertasiyanın müdafiəsi 29 iyun 2021-ci il tarixində saat 11⁰⁰-da AMEA Polimer Materialları İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.28 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Azərbaycan Respublikası, Sumqayıt şəhəri, S.Vurğun prospekti, 124. AZ5004

Dissertasiya ilə AMEA Polimer Materialları İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları www.ipm.az rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 26 may 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir

Çapa imzalanıb: 21.05.2021

Kağızın formatı: A 5

Həcm: 40490

Tiraj: 30