

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akad. Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV ADINA
NEFT KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

XƏYALƏ HEYDƏR QIZI SEYİDOVA

C6-C12 ALİ OLEFİNLƏRİN İON MAYE SİSTEMLƏRİNDƏ
OLİQOMERLƏŞMƏSİ

İxtisas: 2314.01 – “Neft kimyası”
2316.01 – “Kimyəvi kinetika və kataliz”

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

BAKI - 2016

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

Elmi rəhbər: akademik **A.H.Əzizov**

Rəsmi opponetlər: kimya elmləri doktoru, professor **A.C.Əfəndi**

kimya elmləri doktoru **G.A.Əhmədova**

Aparıcı təşkilat: akad.Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun
“Polimer aşqarlar” laboratoriyası

Dissertasiyanın müdafiəsi «10» iyun 2016-cı il saat 12³⁰-da
Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad.Y.H.Məmmədəliyev adına
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda D 01.031 şifrli Dissertasiya Şurasında
olacaqdır (AZ1025, Azərbaycan Respublikası, Bakı ş., Xocalı pr., 30).

Dissertasiya ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının
kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «29» aprel 2016-cı il tarixində paylanmışdır.

Dissertasiya Şurasının elmi katibi,

kimya elmlər doktoru, professor



M. C. İbrahimova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Elm və texnologiyanın sürətli inkişafı müasir texnoloji qurğuların, mövcud avadanlıqların kompleks şəkildə yeniləri ilə əvəz olunmasını tələb edir. Dünyada yaranan qlobal ekoloji problemlər isə tullantısız, daha mükəmməl texnologiyaların yaradılmasını kəskin şəkildə gündəmə gətirir və bununla əlaqədar müvafiq məsələlərin həlli, müasir dövrümüz üçün olduqca zəruri və aktualdır. Bu istiqamət üzrə aparılan işlərdə yağ və yanacaqlara qoyulan tələblər xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Məlumdur ki, sintetik yağlar mineral yağlar ilə müqayisədə bir sıra üstünlüklərə malikdir. Sintetik yağlar sırasında α -olefinlərin oliqomerləşməsi ilə alınan poli- α -olefin (PAO) yağlarının xüsusi yeri vardır. Sürtkü yağları istehsalında onlara olan tələbatın gündən-günə yüksəlməsi, həllini gözləyən bir sıra problemlərin olduğunu göstərir. Gələcəyin sürtkü yağları, o cümlədən PAO yağları ətraf mühitin qorunması və enerjiyə qənaət tələblərinə tam cavab verməli, müxtəlif özlülük səviyyəsi, yüksək özlülük indeksi (Öİ) və alışma temperaturu ilə yanaşı, aşağı uçuculuğa və aşağı donma temperaturuna malik olmalıdır. Bu səbəbdən perspektiv tələblərə cavab verən yağların istehsalı üçün ekoloji əlverişli istehsal texnologiyalarının yaradılması aktual problem olaraq qalır.

Məlumdur ki, bu sintezlərdə ən vacib amillərdən biri təkrar istifadə oluna bilən ekoloji az zərərli, yüksək aktivliyə və selektivliyə malik olan yeni katalitik sistemlərin yaradılmasıdır. Bu məqsədlə son illər geniş tətbiq sahələri tapmaqda olan ion mayelərinin istifadəsi böyük maraq kəsb edir. İon mayelərinin quruluş və molekulyar xüsusiyyətlərinin məqsədyönlü dəyişməsi ilə onların iştirakında müxtəlif fiziki və kimyəvi xassələrə malik məhsulların alınması mümkündür. Yüksək səmərəliliyə malik ion maye tipli yeni katalitik sistemlərin işlənilməsi hazırlandıqca aktualdır və gələcəkdə ekoloji və iqtisadi baxımdan səmərəli texnologiyaların yaradılması üçün əlverişli zəmin yaradır.

Təqdim olunan dissertasiya işi mühüm və aktual mövzuya heksen-1, hepten-1, okten-1, desen-1, dodesen-1-in (C_6-C_{12} α -olefinlərin) oliqomerləşməsi ilə yüksək keyfiyyətli yağ distillatlarının alınması üçün ion maye tipli katalitik sistemlərin işlənilməsi və prosesin ilkin kinetik qanunauyğunluqlarının və mexanizminin araşdırılmasına həsr olunmuşdur.

İşin məqsədi C_6-C_{12} α -olefinlərin oliqomerləşməsi və (oliqo)alkilləşməsi üçün yeni ion maye tipli katalitik sistemlərin işlənilməsi və onların iştirakı ilə yüksək keyfiyyət göstəricilərinə, o cümlədən termooksidləşmə stabilliyinə malik yağ fraksiyalarının alınması olmuşdur. Burada dietilaminhidrokslorid, trietilaminhidrokslorid, piridinhidrokslorid və $AlCl_3$ əsasında ion mayeləri, onların tərkibində Ti saxlayan modifikatlarının sintezi qarşıya əsas məqsəd kimi qoyulmuşdur. Hazırlanmış katalitik sistemlər iştirakında C_6-C_{12} α -olefinlərin müxtəlif şəraitlərdə oliqomerləşmə və (oliqo)alkilləşmə proseslərinin aparılması, alınan məhsulların müxtəlif analiz üsulları ilə identifikasiya edilməsi və prosesin

ilkin kinetik qanunauyğunluqlarının araşdırılması həmçinin işin məqsədinə daxil edilmişdir.

İş AMEA-nın Neft-kimya Prosesləri İnstitutunun Dövlət qeydiyyatı № 0106 AZ 00017 iş proqramına əsasən aparılmışdır.

Tədqiqatların nəticələri Dünya Alimlər Fondunun “National Scholarship Programme” üzrə 2010/2011-ci illər ərzində təqaüdünə, “Gənc Alimlərin I Respublika İnnovativ İdeya Yarmakası” çərçivəsində 2010-cu ildə təşkil olunan “Bilik iqtisadiyyatına doğru: gənc alimlər arasında I Biznes Planlar Müsabiqəsi”ndə III yerə, AMEA-nın akademik Y.H.Məmmədaliyev adına Neft-kimya Prosesləri İnstitutunda gənclər arasında keçirilən “Ən yaxşı elmi tədqiqat işi” müsabiqələrində (2011- 2014) qalib yerlərə layiq görülmüşdür.

Elmi yenilik. İlk dəfə olaraq:

- C_6-C_{12} α -olefinlərin oliqomerləşmə proseslərində xloralüminat tipli ion mayeləri ilə birləşdirilmiş (2',6'-di-izopropilfenilaminometil)-4-(1-metiltsiklopentil) fenol və $TiCl_4$ əsasında sadə, birmərhələli üsulla alınmış $ROTiCl_3$ ($R = \{[2,6-di-(2',6'-di-izopropilfenilaminometil(mono-hidrokslorid))-4-(1-metiltsiklo-pentil)]\}fe-nil$) calanmış ion-maye tip qarışıq liqand modifikator kimi istifadə olunmuşdur. Bu katalitik sistemlər iştirakında müxtəlif monomerlərin (heksen-1, hepten-1, okten-1, desen-1, dodesen-1) oliqomerləşməsi aparılmışdır. Alınan məhsulların gələcəkdəki və kütlə xromatografiya, İQ-, NMR- spektroskopiya, DSK və s. metodlar ilə identifikasiyası nəticəsində oliqoalkilnaften quruluşuna malik olması müəyyən edilmişdir.

- C_6-C_{12} α -olefinlərin xloralüminat tipli ion mayeləri və onların Ti ilə calanmış ion-maye tip qarışıq liqandlı modifikatları iştirakında oliqomerləşmə məhsullarının tərkibində ikiqat rabitənin olmaması (və ya çox cüzu miqdarda olması) faktı müxtəlif müasir fiziki-kimyəvi analiz metodları və müxtəlif katalizatorlar iştirakında (səthə çəkilmiş Ni/Cr/Pd, səthə çəkilmiş Ni/Cr, mezoməsaməli Pd, ion maye tipli katalitik sistemlər) hidrogenləşmə prosesinin aparılması zamanı hidrogenin udulmaması ilə təsdiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, xloralüminat tipli ion mayeləri və onların Ti modifikatları iştirakında C_6-C_{12} α -olefinlərin oliqomerləşməsindən alınan sintetik yağ fraksiyaları hidrogenləşmə mərhələsi aparılmadan termostabil PAO yağları kimi istifadə oluna bilər.

- Desen-1-in seçilmiş trietilaminhidrokslorid və $AlCl_3$ əsasında alınmış xloralüminat tipli ion mayeləri iştirakında müxtəlif şəraitlərdə oliqomerləşməsi aparılmış, prosesə təsir edən faktorlar müəyyən edilmiş, prosesin ilkin kinetik qanunauyğunluqları təyin edilmiş və ehtimal olunan mexanizmi təklif edilmişdir. Alınan oliqomer məhsulların tərkibində ikiqat rabitənin olmaması əsasən molekuldaxili alkilləşmə prosesinin getməsi ilə izah edilmişdir.

- C_6-C_{12} α -olefinlərin toluol mühitində oliqomerləşmə proseslərində dietilaminhidrokslorid, trietilaminhidrokslorid, piridinhidrokslorid və $AlCl_3$ əsasında alınan xloralüminat tipli ion mayeləri katalizator kimi istifadə edilmişdir. Bunlarla birləşdirilmiş 1-etil-3-metilimidazolium hidrogen sulfat ($[emim]^+[HSO_4]^-$) və 1-n butil-3-

metilimidazolium tetrafluorborat ($[\text{bmim}]^+[\text{BF}_4]^-$) ion mayeləri katalitik sistemlər kimi sınaqdan keçirilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Sənayedə PAO yağlarının alınması üçün $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ α -olefinlər böyük əhəmiyyətə malikdir. Gələcəkdə neftin emal dərinliyinin artırılması ilə gərəklı neft emalı məhsulları olan olefinlərin istehsalı həcminin artırılması müxtəlif təyinatlı məhsulların, o cümlədən sintetik yağların alınması üçün daha da əlverişli zəmin yaradacaqdır. Bu baxımdan $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ α -olefinlərin müxtəlif çevrilmələri, o cümlədən oliqomerləşmə prosesləri üçün iqtisadi və ekoloji əlverişli katalitik sistemlərin işlənilib hazırlanması olduqca aktualdır.

Dissertasiya işinin nəticələri əsasında $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ali α -olefinlərin oliqomerləşməsi ilə yüksək keyfiyyətə malik PAO yağlarının istehsalı üçün ion maye tipli katalitik sistemlərin tətbiqi ilə ekoloji və iqtisadi cəhətdən səmərəli texnologiyaların yaradılması mümkündür. Alınan nəticələr Azərbaycanda tikiləcək Neft-qaz emalı və neft-kimya kompleksində tətbiq oluna bilər. İşlənilib hazırlanmış katalitik sistemlər sənayedə geniş tətbiq olunan AlCl_3 tipli katalizatorlara nisbətən əhəmiyyətli üstünlüklərə malikdir. Yeni katalitik sistemlərin tətbiqi yüksək keyfiyyətə malik, hidrogenləşmə mərhələsi aparılmadan termostabil PAO yağlarının alınması ilə yanaşı, həm də ətraf mühitə axıdılan turş suların, əlavə məhsulların miqdarının qismən azalmasına gətirib çıxarır. İşlənilib hazırlanmış katalitik sistemlər təkrar istifadə olunma qabiliyyətinə, iki fazlı sistemlərdə məqsədli məhsulların alınması üçün yüksək effektivliyə və selektivliyə malikdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Məsələnin qarşıya qoyulması daxil olmaqla işin yerinə yetirilməsi zamanı əsas ideyaların formalaşdırılması, tədqiqatın istiqaməti, təcrübələrin aparılması, alınan nəticələrin müzakirəsi, əldə olunan nəticələrin ümumiləşdirilməsi zamanı əsas aparıcı rol müəllifə məxsusdur.

Nəşr və işlərin aporasiyası. Dissertasiya mövzusu üzrə 38 elmi əsər, o cümlədən 1 Azərbaycan patenti, 11 məqalə və 26 məruzə tezisi nəşr olunmuşdur. Dissertasiya işinin əsas nəticələri məruzə və müzakirə olunmuşdur: professor A.Ə.Verdizadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” Respublika Konfransı (Bakı, 2009), Gənc Alimlərin I Respublika İnnovativ İdeya Yarınması (Bakı, 2010), «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» Азербайджано-Российский Симпозиум (с международным участием) (Bakı, 2010), АМЕА-nın aspirantlarının Elmi Konfransı (Bakı, 2010), Ümummilli lider Heydər Əliyevin 87-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2010), IV Международная конференция-школа по химии и физикохимии «Олигомеры 2011» (с международным участием) (Kazan, 2011), Azərbaycan Respublikasının dövlət müstəqilliyinin 20-ci ildönümünə həsr olunmuş “Gənc alimlərin I elm festivalı” çərçivəsində keçirilmiş Elmi Konfrans (Bakı, 2011), III Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (UFA, 2011), Akademik T.N. Şaxtaxtinskiyinin 85-illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2011), XII Международная научно-практическая конференция

«Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (Sankt-Peterburq, 2011), Всероссийская научная конференция (с международным участием), посвященная Международному году химии «Успехи синтеза и комплексообразования» (Moskva, 2011), IV Российская конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» посвященная 100-летию со дня рождения проф. З.А.Дорогочинского (Zveniqorod, 2012), Neft kimyası üzrə VIII Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransı (Bakı, 2012), 5th International Congress on Ionic Liquids “COIL-5” (Algarve, 2013), I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı “CCEF-2013” (Bakı, 2013), Всероссийская конференция, посвященная научному наследию Михаила Григорьевича Кучерова «Современные достижения химии неперелыных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов» (Sankt-Peterburq, 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 scientist and specialists “The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (earth, technical and chemical)” (Bakı, 2014), Ümummilli lider Heydər Əliyevin 91 illik yubileyinə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” VIII Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2014), Akademik Ə. Quliyev adına Aşqarlar kimyası İnstitutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2015), Akademik Toğrul Şaxtaxtinskiyinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2015), Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının 70-illik yubileyinə həsr edilmiş “Akademik elm həftəliyi-2015” Beynəlxalq Multidissiplinar Forum (Bakı, 2015), “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri” III Respublika Konfransı (Sumqayıt, 2015), International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies “ITWCCST” (Sarayevo, 2015), X Международная научная конференция “Приоритеты мировой науки: Эксперимент и научная дискуссия” (Южная Каролина, 2016)

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi 176 səhifə həcmindədir, girişdən, 5 fəsilədən, nəticələrdən, 218 sayda ədəbiyyat istinadından və 10 əlavədən, 33 cədvəldən, 28 şəkilədən və 20 sxemdən ibarətdir.

Girişdə işin aktuallığı, məqsədi, elmi və praktiki əhəmiyyəti verilmiş və əsaslandırılmışdır.

Dissertasiyanın birinci fəslində ion mayelərinin α -olefinlərin oliqomerləşmə və alkilləşmə proseslərində tətbiqinə dair ədəbiyyat materialları ümumiləşdirilmiş, xarakterik xüsusiyyətləri, alınan oliqomerlərin və polimerlərin xassələri ətraflı nəzərdən keçirilmişdir. Burada α -olefinlərin oliqomerləşmə və alkilləşmə prosesləri

üçün məlum homogen və heterogen sistemlər müzakirə edilmişdir. İon mayələrinin oliqomerləşmə və alkülləşmə prosesində istifadəsi sahəsində aparılan tədqiqat işləri geniş təhlil olunaraq, onların məlum katalitik sistemlərlə müqayisəli cəhətləri, praktiki əhəmiyyətləri haqqında geniş məlumatlar verilmişdir. Müəyyənəndirilmişdir ki, ion mayeləri olefinlərin oliqomerləşmə və alkülləşmə prosesində həm katalizator, həm də həlledici mühit rolu oynaya bilər. Katalitik sistemlərin aktiv mərkəzlərinin oliqomerləşmə və alkülləşmə proseslərində rolu araşdırılmışdır.

Dissertasiyanın ikinci fəslə işin təcrübə hissəsinə həsr olunmuşdur. Fəsilə təcrübələrin aparılması, götürülən ilkin birləşmələrin alınma üsulları, fiziki-kimyəvi göstəriciləri, sintez olunan birləşmələrin tərkib və quruluşlarının müasir analiz üsulları ilə təyini haqqında məlumatlar verilmişdir. Burada həm oliqomerləşmə, həm də (oliqo)alkülləşmə proseslərinin aparılması qaydaları göstərilmişdir. Həmçinin, oliqomerləşmə prosesinin kinetik qanunauyğunluqlarını müəyyənəndirmək üçün aparılan təcrübələr təsvir edilmişdir.

Dissertasiyanın üçüncü fəslində C₆-C₁₂ ali α-olefinlərin müxtəlif xloralüminat tipli ion maye katalitik sistemlərin iştirakında oliqomerləşməsinin, alınan oliqomerlərin müxtəlif analiz üsulları ilə tədqiqinin nəticələri öz əksini tapmışdır. Burada həmçinin, alınan yağ fraksiyalarının istilik-fiziki xassələri, özlülük-temperatur və digər xüsusiyyətləri verilmişdir.

Dissertasiyanın dördüncü fəslində C₆-C₁₂ α-olefinlərin toluol mühitində oliqomerləşmə proseslərində xloralüminat tipli ion mayeləri ilə birgə 1-etil-3-metilimidazolium hidrogen sulfat ([emim]⁺[HSO₄]⁻) və 1-n butil-3-metilimidazolium tetrafluorborat ([bmim]⁺[BF₄]⁻) katalitik sistemlər kimi təcrübələrin aparılmasının nəticəsində alınan məhsulların fiziki-kimyəvi xassələri və müxtəlif analiz üsulları ilə identifikasiyası verilmişdir. Eyni zamanda xloralüminat tipli ion mayeləri iştirakında heksen-1, okten-1, desen-1 və dodesen-1 qarışığının oliqomerləşməsi və toluolu (oliqo)alkülləşdirməsi üzrə alınan məhsulların xassələrinin müqayisəli nəticələri verilmişdir.

Dissertasiyanın beşinci fəslində desen-1-in seçilmiş trietilaminhidroksid və AlCl₃ əsasında alınmış xloralüminat tipli ion mayeləri iştirakında müxtəlif temperatur, katalizatorun fərqli qatılıq və komponentlərinin müxtəlif nisbətində oliqomerləşmə prosesləri aparılmış, prosesə təsir edən amillər müəyyən edilmiş, prosesin ilkin kinetik qanunauyğunluqları və ehtimal olunan mexanizmi verilmişdir.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU

1. Xloralüminat tipli ion maye katalitik sistemlərin iştirakında C₆-C₁₂ α-olefinlərin oliqomerləşməsi

C₆-C₁₂ α-olefinlərin müxtəlif tərkibli ion maye tipli katalitik sistemlər (İMKS) AlCl₃:DEAHX (İMKS-1), AlCl₃:TEAHX (İMKS-2), AlCl₃:PHX (İMKS-3) müxtəlif aminhidroksidlərin (AHX) (trietilaminhidroksid (TEAHX), dietilaminhidroksid (DEAHX), piridinhidroksid (PHX) AlCl₃-in ilə

1 :1÷1,7 molyar nisbətində qarşılıqlı təsiri nəticəsində sintez edilmişdir. Modifikator kimi istifadə olunan calanmış ion-maye tipli qarışıq liqandı ion mayesində 0,001:1 kütlə nisbətində həll edilməklə yeni xloralüminat tipli ion maye katalitik sistem (İMKS-4) hazırlanmışdır. İşlənilən hazırlanmış ion maye katalitik sistemləri iştirakında C₆-C₁₂ α-olefinlərin oliqomerləşmə prosesləri müxtəlif şəraitlərdə (temperatur dəyişikliyinə, İMKS müxtəlif qatılığında və İMKS-in komponentlərinin müxtəlif molyar nisbətində) aparılmış və optimal şərait kimi temperatur 60⁰C, İMKS monomərə görə qatılığı 6% götürülmüşdür. Bütün təcrübələr təsirsiz qaz mühitində aparılmışdır. İMKS iştirakında C₆-C₁₂ α-olefinlərin oliqomerləşməsinin şəraiti və alınan məhsulların çıxımları cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. C₆-C₁₂ α-olefinlərin İMKS iştirakında oliqomerləşməsi

Mono-mer	Katalitik sistemin tərkibi	Al-un qatılığı, mol/l	Ti-in qatılığı, mol/l	Ti/Al nisbəti, mol, 10 ⁻⁴	Çıxım*, %		
					qr oliqomer/qr Al×saat	qr oliqomer/qr Ti×saat, 10 ³	Kütlə %
C ₆	İMKS-1	0,2	-	-	89,7	-	72
	İMKS-4	0,2	1,32	6,6	93,59	72,2	75,1
C ₇	İMKS-1	0,2	-	-	87,1	-	70
	İMKS-4	0,2	1,36	6,8	93	79,7	75
C ₈	İMKS-1	0,011	-	-	89	-	72,2
	İMKS-4	0,214	1,4	6,5	93,07	80,2	75,5
C ₁₀	İMKS-1	0,2	-	-	95	-	72
	İMKS-2	0,2	-	-	117	-	88,6
	İMKS-3	0,22	-	-	96,43	-	77,6
	İMKS-4	0,2	1,5	7,5	105,7	77,1	80
C ₁₂	İMKS-1	0,23	-	-	100,35	-	82
	İMKS-2	0,22	-	-	105,4	-	79,7
	İMKS-3	0,22	-	-	95,48	-	75,5
	İMKS-4	0,22	1,4	6,8	104	90,3	85

* q.b. ≥350⁰C olan yağ fraksiyasının çıxımı 3 saata görə hesablanmışdır.

C₆-C₁₂ α-olefinlərin İMKS iştirakında oliqomerləşməsindən alınan oliqomer məhsullar bir sıra fiziki və kimyəvi metodlar vasitəsilə (İQ-, NMR-, kütləspektroskopiyası, gel-nüfuzədi xromatoqrafiya, DTA, DSK və s.) identifikasiya edilmişdir.

Sintez edilmiş oliqomerlərin yüksək effektivli ekskluzion xromatoqrafiya vasitəsilə (gel-xromatoqrafiya) analizi göstərmişdir ki, q.b.200-q.s.350⁰C temperaturadək qovulan fraksiyalar tərkibində əsasən müvafiq alkenlərin dimerlərini saxlayır, müvafiq trimerlərin miqdarı isə 10%-dən yüksək olmur. Qaynama temperaturu 350⁰C-dən yuxarı olan fraksiyalar isə molekulyar kütləsi daha yüksək olan oliqomerlərdən (tetramer, pentamer, heksamer və s.) ibarətdir. C₆-C₁₂ α-olefinlərin müxtəlif xloralüminat tipli İMKS iştirakı ilə alınmış q.b.≥350⁰C olan yağ fraksiyaların oliqomer nümunələrinin çıxımları və molekulyar kütlə (MK) göstəriciləri cədvəl 2-də verilmişdir.

Tədqiq olunan oliqomerlərin MK əyrilərin bimodal xarakterli olması oliqomer makromolekullarının formalaşmasında ən azı iki katalitik mərkəzin iştirak etdiyini göstərir. İMKS-in tərkibinə Ti tərkibli calanmış ion-maye tip qarışıq liqandlı modifikatorun daxil edilməsi oliqomerləşmə prosesində dar molekul-kütlə paylanması (MKP) malik nisbətən yüksək molekululu oliqomerlərin yaranmasına imkan verən yeni oksidloralüminotitanat tipli katalitik mərkəzlərin yaranmasıdır.

Cədvəl 2. C₆ - C₁₂ α-olefinlərin xloralüminat tipli İMKS iştirakı ilə oliqomerləşməsindən alınan məhsulların çıxımları və molekulyar göstəriciləri (şərait: T=60⁰C, mühit:azot və ya arqon, ümumi katalizatorun miqdarı monomərə görə 6%, AlCl₃:AHX=1.7:1)

№	Monomer	Katalitik sistemin tərkibi	τ, Saat	AMF, %	MKP			V _{R max} *	YMF, MM	Çıxım, %
					M _w	M _n	M _w /M _n			
1	C ₆	İMKS-1	3	-	2600	2090	1.24	10.92	2350	72
2		İMKS-4	3	15	3360	2490	1.43	10.56	2900	75.1
3	C ₇	İMKS-1	3	20	2928	1865	1.57	10.82	2480	70
4		İMKS-4	3	10	3768	2385	1.58	10.40	3160	75
5	C ₈	İMKS-1	3	25	3000	2500	1.2	10.68	2720	72.2
6		İMKS-4	3	15	3900	3700	1.05	10,0	3800	75.5
7	C ₁₀	İMKS-1	1	27	4150	3580	1.16	9.98	3800	73.2
8		İMKS-1	3	20	4450	3740	1.19	9.96	4100	72
9		İMKS-2	1	28	3850	3260	1.18	10.25	3500	88.6
10		İMKS-3	1	30	4480	3900	1.15	9.36	4100	77.6
11		İMKS-4	3	15	5180	4540	1.14	9.6	4860	80
12		AlCl ₃	1	34	4800	4150	1.15	9.90	4320	65.7
13	C ₁₂	İMKS-1	1	15	4950	4310	1.15	9.76	4580	86.4
14		İMKS-1	3	20	4820	4310	1.12	9,76	4580	82
15		İMKS-2	1	10	4495	3895	1.15	9.85	4270	79.7
16		İMKS-3	1	18	5325	4680	1.18	9.60	4860	75.5
17		İMKS-4	3	10	6890	5300	1.3	9.28	6100	85
18		AlCl ₃	1	28	5800	4950	1.17	9.51	5410	32.1

* V_{Rmax}- xromatografik analiz zamanı nümunənin saxlama müddəti

α-Olefinlərin oliqomerləşməsindən alınan oliqomer yağ fraksiyasının (q.b. ≥350⁰C) DSK analizi vasitəsilə termiki və termooksidləşmə stabilliyi, AlCl₃ iştirakında alınan oliqomer fraksiyası ilə müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir. Oliqomerləşmə məhsulunun (q.b. ≥350⁰C fraksiyanın) DSK vasitəsilə təyin

olunmuş termooksidləşmə və termiki stabilliyi müəyyən edilmişdir. Alınan nəticələr müqayisə olunmuş və oliqomerlərin istilik-fiziki parametrləri müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yağ fraksiyaları orta hesabla 180-200⁰C kimi termiki stabilliyə malikdir.

α-Olefinlərin oliqomerləşmə məhsullarının quruluş parametrlərinin İQ- və NMR-spektroskopiyaya vasitəsilə tədqiqi oliqomerin (izo)parafin və naften fraqmentləri ilə zənginləşmiş olduğunu göstərir. Tərkibində ikiqat rabitəyə uyğun rezonans udulma zolaqlarının intensivliyinin artırılması (16 dəfə) zamanı 4,8-5,5 m.h. sahəsində doymamış quruluşa xas olan çox zəif siqnallar müşahidə edilir (cəmi 0,3-1,0 kütlə%). Oliqomerin tərkibində naften halqaların ¹³C NMR-spektroskopiyaya vasitəsilə onların əsasən 5-7 üzvlü olduğu müəyyən edilmişdir.

C₆-C₁₂ α-olefinlərin İMKS iştirakında oliqomerləşməsindən alınan yağ fraksiyaları (q.b.≥350⁰C) yüksək Öİ (108-162), aşağı donma temperaturu (mənfı 45-28), yuxarı alışma temperaturu (172-224⁰C) ilə xarakterizə olunur. Tədqiqatlar nəticəsində göstərilmişdir ki, C₆-C₁₂ α-olefinlərin İMKS iştirakında sintez edilmiş yağ fraksiyaları əlavə hidrogenləşmə mərhələsi aparılmadan termostabil yağlar kimi tətbiq oluna bilər.

2. Xloralüminat tipli ion maye katalitik sistemlərin iştirakında C₆-C₁₂ α-olefinlərin toluol mühitində oliqomerləşməsi

Oliqomerləşmədə istifadə etdiyimiz α-olefinlərin müvafiq ion maye sistemləri iştirakında toluol mühitində oliqomerləşmə prosesləri də tədqiq edilmişdir. Bu məqsəd ilə toluol alkiləşən, desen-1 və dodesen-1 alkiləşdirici komponenti kimi seçilmişdir. Sənayedə əsasən olefin fraksiyasından istifadə edildiyinə görə biz də öz tədqiqatlarımızda heksen-1, okten-1, desen-1 və dodesen-1 qarışığından alkiləşdirici komponent kimi istifadə etmişik. Toluol mühitində desen-1 -in və α-olefinlər qarışığının (OQ) oliqomerləşməsindən alınan məhsulların xassələri (cədvəl 3) verilmişdir. Hər iki halda 10% heksen-1, 25% okten-1, 60% desen-1 və 5% dodesen-1-dən ibarət OQ götürülmüşdür.

Cədvəl 3. Alınan oliqoalkilat və oliqomer məhsullarının xassələri (q.b.200⁰ C).

№	Olefin	Aren	KS tərkibi	Öİ	Kinematik özlülük, mm ² /s		Sıxlıq 20 ⁰ C, kq/m ³	n _d ²⁰
					V ₄₀	V ₁₀₀		
1	Desen-1	toluol	TEAHX+AlCl ₃	88	5.61	1.79	0.8387	1.3030
2	Desen-1	toluol	DEAHX+AlCl ₃	105	4.95	1.67	0.8433	1.4747
3	Desen-1	-	DEAHX+AlCl ₃	128	218.09	26.23	0.8410	-
4	OQ**	toluol	TEAHX+AlCl ₃	98	5.24	1.73	-	-
5	OQ**	-	TEAHX+AlCl ₃	132	120,50	17.15	-	-

Müəyyən edilmişdir ki, C₆-C₁₂ α-olefinlər qarışığının (OQ) 60⁰C temperaturda TEAHX:AlCl₃ (1:1,7 molyar nisbət) ibarət İMKS-2 iştirakında toluol mühitində oliqomerləşmə üzrə q.b.>200⁰C olan (oliqo)alkilat fraksiyanın çıxımı 45 % olur. (Oliqo)alkilatların İQ-spektroskopiyaya ilə tədqiqi göstərmişdir ki, nümunələrin ağır fraksiyalarının (q.b.>200⁰C) İQ spektrləri praktiki olaraq oxşardır və mono əvəz olunmuş toluola deyil, iki və üç əvəz olunmuş alkiltoluola (781 sm⁻¹, 814 sm⁻¹, 1511 sm⁻¹, 1604 sm⁻¹, 3017 sm⁻¹) müvafiq gəlir. Onlarda izoalkil

zəncirli (1304 sm^{-1}) əvəz olunmuş aromatik halqa mövcuddur. Yüngül fraksiyalarda (q.b. 65°C -q.s. 115°C) baş verən dəyişiklikləri müəyyənləşdirmək üçün (bu, əsas etibarlı ilə reaksiyaya daxil olmayan reagentlər, dealkilatlar, izomerizatlar və s. ola bilər) onlar İQ-spektroskopiyaya üzrə müqayisə olunmuşdur.

Sintez edilmiş (oliqo)alkilat fraksiyaların (q.b. $> 250^{\circ}\text{C}$) strukturunun ^1H və ^{13}C NMR spektroskopiyaya metodu ilə əldə olunan nəticələri İQ-spektral analizin göstəricilərini təsdiqləyir. Xüsusən də, toluolun desen-1 ilə alkilləşməsi üzrə bütün sintez edilmiş nümunələrinin ^1H və ^{13}C NMRspektrlərində alkil qrupu (metil $0,98 \text{ m.h.}$, metilen $1,28-1,3 \text{ m.h.}$) protonlarının kimyəvi sürüşməsinə müvafiq gələn rezonans siqnalları vardır. PMR spektrlərin siqnalları xeyli gücləndirildikdən (128 dəfə) sonra $\text{CH}=\text{CH}_2$ -də metilen qruplarının ($5,0-5,5 \text{ m.h.}$), həmçinin $\text{CH}=\text{CH}$ vinilen ($5,7 - 5,7 \text{ m.h.}$) qrupların protonlarına aid zəif zolaqların müşahidə olunması, alınan məhsulların tərkibində az miqdarda ikiqat rabitələrin olduğuna dəlalət edir. Hər bir halda $6,8-7,9 \text{ m.h.}$ sahədə əvəz olunmuş aromatik halqalara uyğun gələn multiplət siqnallar müşahidə olunur.

İMKS iştirakında desen-1-in toluol mühitində oliqomerləşməsindən alınan oliqoalkilat nümunələrin UB-spektroskopiyaya vasitəsilə analizi aparılmışdır və q.b. $>250^{\circ}\text{C}$ fraksiyanın tərkibində aromatik halqaların mövcudluğu təsdiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, $95-100^{\circ}\text{C}$ temperaturda İMKS-də ümumi AlCl_3 miqdarı 6% götürülməklə, $1:1,7$ molyar nisbətində TEAHX və AlCl_3 əsasında alınan ion maye katalitik sistemin (İMKS-2) iştirakında desen-1-in toluolu (oliqo)alkilləşdirməsindən alınan məhsulun (gel-nüfuzedic xromatoqrafiyaya əsasən $M_w=534$, $M_n=434$) UB-spektroskopiyaya görə tərkibində əsasən mono-əvəzedicili aromatik birləşmələri alınır. KS kimi DEAHX və AlCl_3 əsasında alınan ion maye katalitik sistemi götürüldükdə (İMKS-1), eyni şəraitdə desen-1-in toluolu oliqoalkilləşdirməsindən (gel nüfuzedic xromatoqrafiyaya əsasən $M_w=383$, $M_n=327$) di və tri-əvəzedicili aromatik birləşmələri alınır.

Toluolun desen-1 ilə İMKS iştirakında oliqoalkilləşməsi zamanı $153,77-190,93^{\circ}\text{C}$ termooksidləşmə destruksiyası başlayır. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, İMKS tərkibindəki komponentlərin molyar nisbətini dəyişməklə müvafiq fraksiyanın həm çıxımını, həm də termostabilliyini tənzimləmək mümkün olur. AlCl_3 -dən istifadə olunması yağın termooksidləşmə stabilliyinin aşağı düşməsinə səbəb olur. Toluol mühitində İMKS iştirakında C_6-C_{12} α -olefinlər qarışıqının oliqomerləşməsi zamanı alınan məhsulunun ilkin termooksidləşməsi $114,31^{\circ}\text{C}$ - də başlayır. İMKS iştirakında alınan məhsul (q.b. $>350^{\circ}\text{C}$ olan fraksiya) yenidən vakuumda qovulmuşdur. Bu halda yağın termooksidləşmə stabilliyi pisləşir. Vakuum qovulması yolu ilə məhsulu daha dar fraksiyalara ayırmadan (q.b. $> 200^{\circ}\text{C}$ olan fraksiya) istifadə etmək məsləhət görülür. İMKS iştirakında alınan məhsulları bu qayda ilə fraksiyalaşdırmaqla göstərilən yağ fraksiyasının həm çıxımını, həm də termostabilliyini tənzimləmək mümkün olur.

Gel-nüfuzedic xromatoqrafiya metodu ilə sintez edilmiş (oliqo)alkilaromatik məhsulların (q.b. $>200^{\circ}\text{C}$) molekulyar göstəriciləri müəyyən

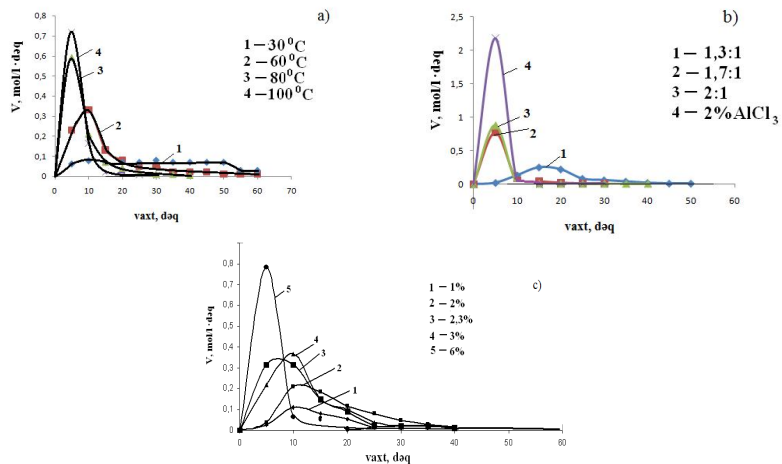
edilmişdir: $M_w=320-1047$; $M_n=300-1015$ və $M_w/M_n=1.05-1.3$. Toluolun desen-1 ilə müxtəlif katalizatorlar mühitində alkilləşmə məhsullarının eksklüzion xromatoqrafiya tədqiqatlarının nəticələrinə görə, alınan məhsulların tərkibində əsas məhsul sayılan mono-alkiltoluoldan əlavə, iki- və üç- əvəzedicili alkiltoluol fraksiyaları, həmçinin toluol fraqmenti saxlayan bifunksional xətti makromolekullar aşkar edilmişdir. Başqa sözlə, qeyd etmək lazımdır ki, göstərilən şəraitdə alınan məhsullar həm oliqoalkil, həm də oliqoalkilaromatik quruluşlu birləşmələrdən ibarətdir.

3. Desen-1-in ion maye katalitik sistemlərin iştirakında oliqomerləşməsinin kinetik qanunauyğunluqları və mexanizmi

Prosesin kinetik qanunauyğunluqlarını və mexanizmini müəyyən etmək üçün monomer kimi desen-1, katalizator kimi isə trietilaminhidroksid və alüminium 3-xlorid əsasında alınan ion maye katalitik sistem (İMKS-2) götürülmüşdür. Tədqiqatların ilkin mərhələsində desen-1-in oliqomerləşməsindən alınan yağ məhsulunun monomerdə müxtəlif qatılıqlı məhlulları hazırlanmış və onların şüasındırma əmsalları təyin edilmişdir. Alınan qiymətlər əsasında məhlulun şüasındırma əmsalının oliqomerin qatılığında $n_D=f(C_{oi})$ asılılıq əyrisi qurulmuşdur. Bu qrafik asılılıqdan kalibrəmə əyrisi kimi istifadə etməklə oliqomerləşmə prosesinin kinetik əyrilərini (yəni desen-1-in çevrilməsinin vaxtdan asılılığı əyrilərini) qurmaq mümkün olmuşdur. Oliqomerləşmə üç müxtəlif istiqamətlərdə - temperatur dəyişikliyinə ($30-100^{\circ}\text{C}$), katalizatorun müxtəlif miqdarlarında ($1-6\%$) və İMKS-2 komponentlərinin fərqli nisbətində ($\text{AlCl}_3:\text{TEAHX}=1:2:1$) aparılmışdır. Desen-1-in müxtəlif şəraitlərdə alınan oliqomerləşmə məhsulunun çıxımının zamandan asılılıq əyriləri (kinetik əyriləri) qurulmuşdur. Kinetik əyrilərin avtokatalitik xarakter daşması sistemdə potensial və həqiqi aktiv mərkəzlərin olduğuna və oliqomerləşmə prosesinin gedişində potensial mərkəzlərin həqiqi aktiv mərkəzlərə çevrildiyinə dəlalət edir. Oliqomerləşmənin ilk anlarında bu prosesin gedişi kinetik əyrilərdə ilkin sürətlənmə periodunun (induksiya periodunun) olmasına gətirib çıxarır. İMKS-2-nin desen-1-in oliqomerləşməsi prosesindəki aktivliyi katalizator kimi təkə AlCl_3 (2%) götürüldükdə müşahidə olunan aktivliklə müqayisə edilmişdir. Bu halda da induksiya periodu müşahidə olunmur və ilk 10 dəqiqədə oliqomerin çıxımı 94% -ə çatır. Bu nəticələrdən görünür ki, katalizatorun qatılığı eyni miqdarda götürüldükdə İMKS-2 ion maye sistemi təmiz AlCl_3 -dən daha az aktivlik göstərir. İon maye sistemində katalitik aktivlik onda olan AlCl_3 -ün miqdarı ilə bilavasitə bağlıdır. Katalizator kimi təkə AlCl_3 -dən 2% miqdarında istifadə etdikdə, 6% miqdarda götürülmüş ion maye sisteminin aktivliyi AlCl_3 -ün aktivliyinə yaxın olur. AlCl_3 -ün ion maye sistemindəki ekvimolyar ($1:1$) nisbətindən artıq olan miqdarına gətirilmiş olan aktivlik (alınmış oliqomerin miqdarı ilə ifadə olunmuş) təkə AlCl_3 istifadəsi halında olan aktivlikdən xeyli yüksəkdir ($\sim 1,7-2$ dəfə). Çox güman ki, bu fakt sistemdə katalitik aktivliyə malik olan mərkəzlərin tərkibinə daxil olan Al atomlarının sayının 1-dən çox və ion maye sistemlərinin AlCl_3 -ə nisbətən daha polyar olması ilə əlaqədardır.

Kinetik qanunauyğunluqların monomerin konversiyasına əsasən təyin edilməsi məqsədilə İMKS-2-in iştirakında müxtəlif temperaturalarda və katalizatorun fərqli qatılıqları və onun komponentlərinin müxtəlif nisbətində alınan oliqomerin çıxımına əsasən monomerin konversiyası hesablanmış və monomerin qatılığının zamandan asılılıq əyriləri də qurulmuşdur.

Monomerin sərfinin vaxtdan asılılıq əyrilərinin qrafik differensiallaşması nəticəsində desen-1-in müxtəlif şəraitlərdə reaksiyaya daxil olma sürətinin zamandan asılılıq əyriləri alınmışdır (şəkil 1). Bunun üçün monomerin sərfinin mol/litrlə ifadə olunmuş miqdarının müəyyən periodda dəyişilmiş hissəsi periodun müddətinə bölünmüşdür.

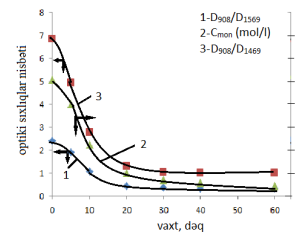


Şəkil 1. İMKS-2 iştirakında desen-1-in sərfi sürətinin vaxtdan asılılıq əyriləri

Göründüyü kimi (şəkil 1), oliqomerləşmə sürətinin vaxtdan asılılıq əyriləri maksimumdan keçən mürəkkəb xarakter daşıyır. 30°C temperaturda (şəkil 1a, əyri 1) oliqomerləşmənin sürəti 10 dəqiqəlik induksiya periodundan sonra uzun müddət praktiki olaraq dəyişmir, yəni oliqomerləşmə prosesi "psevdo-sıfır" tərtibli sürət qanununa tabe olur. Maraqlıdır ki, bu şəraitdə reaksiya qarışıqlığının intensiv qarışdırılmasına baxmayaraq, sistemdə lopaləşmanın (flokulyasiyanın) baş verməsi müşahidə olunur. 40 dəqiqədən sonra isə oliqomerləşmə prosesinin sürəti azalmağa başlayır. 60°C temperaturda oliqomerləşmə prosesinin sürəti ilk 10 dəqiqə ərzində kəskin sürətdə artır, maksimumdan keçəndən sonra sürət azalması müşahidə olunur. Oliqomerləşmə prosesini daha yüksək temperaturda apardıqda sürət maksimumu daha tez (ilk 5-ci dəqiqədə) müşahidə olunur. Reaksiyanın aparılma şəraitindən asılı olaraq əksər hallarda desen-1-in oliqomerləşmə sürətinin vaxtdan asılılığı eksponensial xarakter daşıyır, yalnız aşağı temperaturda maksimal sürətin uzun müddət stabil qalması müşahidə olunur.

Bundan başqa İQ-spektroskopiyaya vasitəsilə də oliqomerləşmənin gedişində

vinil qrupunun İQ-spektrdə udulma zolaqlarının intensivliyinin (optiki sıxlığının) dəyişməsinə əsasən kinetik əyrilər qurulmuşdur. Oliqomerləşmə prosesində vinil qrupunun optiki sıxlığının vaxtdan asılı olaraq dəyişməsi əsasında qurulmuş kinetik əyrinin oliqodesenin çıxımı və desen-1-in konversiyası əsasında qurulmuş kinetik əyrilərlə müqayisəsi verilmişdir (şəkil 2).

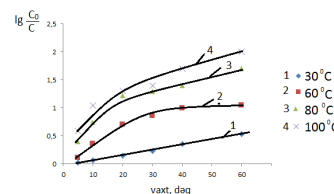


Şəkil 2 Desen-1-in İMKS-2 iştirakında oliqomerləşməsinin kinetik əyriləri (İMKS-2-nin ümumi miqdarı -6%; temperatur 60°C; katalizatorun komponentlərinin nisbəti AlCl₃:TEAHX=1,7:1)

Göründüyü kimi, hər üç halda reaksiyanın profilini əks etdirən kinetik əyrilərin gedişi bir-birinə uyğundur və onlar avtokatalitik xarakter daşıyır. Belə hal oliqomerləşmə prosesinin kinetik qanunauyğunluqlarının və parametrlərinin bu əyrilərin hər hansının vaxtdan və reaksiyanın şəraitindən asılı olaraq dəyişməsinin analizindən təyin etməyə imkan verir.

Effektiv sürət sabitinin ("k_{ef}"-i) qeyri aşkar şəkildə qəbul edərək, monomerin konversiyasının vaxtdan asılılıq əyrilərini kompüter proqramı vasitəsilə işləməklə reaksiya tərtibinin ("n") və "k_{ef}"-in qiymətlərini təyin etmək mümkündür. Bu məqsədlə, şəkil 1-də gətirilmiş kinetik əyrilər oliqomerləşmənin sürət qanununu və kinetik parametrlərini təyin etmək məqsədilə avtomatik addımın seçilməsi və təsadüfi axtarışın modifikasiya (AASTAM) olunması metodu əsasında hazırlanmış təbii kompüter proqram paketindən istifadə etməklə nəzəri cəhətdən təhlil olunmuşdur. "k_{ef}" və "n"-in müxtəlif temperaturalarda verilmiş qiymətlərində desen-1-in təcrübi yolla tapılmış konversiyasının qiymətləri nəzəri yolla hesablanmış qiymətlərinə çox yaxındır (xəta 10%-ən çox deyildir). Bu isə oliqomerləşmə reaksiyasının əsasən sürət qanununa uyğun olaraq getdiyinə göstəriş kimi qəbul oluna bilər.

AASTAM vasitəsilə alınmış bu nəticənin qrafik üsül ilə bir daha yoxlanılması üçün İMKS-2 iştirakında desen-1-in konversiyasının ilkin sürətlənmə periodundan sonra müxtəlif temperaturalarda kinetik əyrilərinin yarımloqarifmik anamorfozları qurulmuşdur (şəkil 3).



Şəkil 3 Müxtəlif temperaturalarda kinetik əyrilərin yarımloqarifmik anamorfozları (AlCl₃:TEAHX=1,7:1, İMKS-2-nin ümumi miqdarı-6%; temperatur - °C: 1-30, 2-60, 3-80, 4-100)

Göründüyü kimi, yalnız aşağı temperaturda desen-1-in konversiyası çox da yüksək olmadığı halda (< 50%) yarımloqarifmik anamorfoza böyük vaxt intervalında düz xətt təşkil edir. Daha yüksək temperaturda isə yarımloqarifmik anamorfoza bütün vaxt intervalında düz xətt olmur. Əgər qəbul etsək ki, oliqomerləşmənin sürəti monomerin qatılığından birinci tərtib üzrə asılıdır, onda yarımloqarifmik anamorfozun reaksiya gedişində düz xətti xarakterinin saxlanılmaması böyüməkdə olan aktiv katalitik mərkəzlərin ya dezaktivasiyaya uğraması, ya da onların aktiv formadan passiv formaya keçməsi ilə əlaqədar ola bilər.

$k_{ef} = k_b [A]$ olduğunu nəzərə alaraq, şəkil 2-də təsvir olunmuş 60°C və 80°C-yə uyğun olan yarımloqarifmik anamorfoz əyriləri (2 və 3-cü əyri) müəyyən periodlarda differensiallayıb, $k_{ef} = f(\tau)$ əyrisi qurulmuşdur. Alınmış əyrilər faktiki olaraq aktiv katalitik mərkəzlərin vaxtdan asılı olaraq dəyişməsinin kinetik əyriləri kimi qəbul oluna bilər. Şəkil 3-də bu kinetik əyrilərin yarımloqarifmik anamorfozları verilmişdir. Burada, k_{ef}^0 - oliqomerləşmənin effektiv sürət sabitinin maksimal başlanğıc qiyməti, k_{ef}^τ - isə oliqomerləşmənin τ müddətində olan effektiv sürət sabitinin qiymətidir. Göründüyü kimi, sürətlənmənin ilkin periodundan sonra şəkil 3-də göstərilmiş yarımloqarifmik anamorfozlar düzxətlidir. Bu isə reaksiyanın gedişində aktiv katalitik mərkəzlərin qatılıqlarının 1-ci tərtib üzrə azalmasını göstərir. Ancaq bu qanunauyğunluq aşağı temperaturda saxlanılmışdır. Beləki, 30°C temperaturda ilk 5 dəqiqədən sonra uzun müddət ərzində oliqomerləşmənin sürəti dəyişmir. Bu fakt çox güman ki, aşağı temperaturda (30°C) reaksiyanın gedişində sistemdə katalitik mərkəzlərin kvazistasionar qatılığının daha uzun periodda stabil qaldığını göstərir. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, aşağı temperatur şəraitində sistemdə lopaləşmənin baş verdiyi müşahidə olunur. Güman etmək olar ki, bu halda “kvazi homogen” şəraitdən “heterogen” şəraitə keçid baş verir və oliqomerləşmənin gedişi səthdə gedən proseslərin qanunauyğunluqları ilə müəyyən olunur. Belə halda oliqomerləşmənin sürəti yalnız səthdə monomerlə koordinasiya olunmuş aktiv mərkəzlərin qatılığından asılı olur. Monomerin yüksək qatılığında belə mərkəzlərin qatılığı sabit olduğundan və lopaləşmiş halda onların stabilliyi yüksək olduğu səbəbindən aşağı temperaturda reaksiya uzun müddət ərzində sabit sürətlə gedir. Yalnız reaksiyanın sonuna yaxın monomerlə koordinasiya olunmuş aktiv səth mərkəzlərinin sayı azalır ki, bu da reaksiyanın sürətinin azalmasına səbəb olur. Bu qanunauyğunluqlar oliqomerləşmənin aşağı temperaturda (30°C) diffuzion sahədə getdiyini təhmin etməyə əsas verir.

Desen-1-in oliqomerləşmə prosesinin aktivləşmə enerjisinin və predeksponensial cəmləyicisinin qiymətlərinin tapılması məqsədilə reaksiyanın sürət əmsalının temperaturdan asılılığını ifadə edən Arrenius tənliyindən istifadə edilmişdir. Hesablamalar həm “ k_{ef} ”-in cədvəl 4-də verilmiş qiymətləri, həm də qrafik üsulla təyin edilmiş (şəkil 3) qiymətləri əsasında aparılmışdır. Alınmış

nəticələr cədvəl 4-də verilmişdir.

Cədvəl 4 Hesablanmış kinetik parametrlər

	Reaksiyanın temperaturu, °C			Aktivləşmə enerjisi E_i , kkal/mol	Predeksponensial cəmləyici K_{oi}
	60	80	100		
k_{ef} (AASTM əsasən)	0,041	0,058	0,071	3,41	$0,88 \cdot 10^1$
k_{ef} (KT əsasən)	0,05	0,065	0,08	1,34	

Göründüyü kimi birinci üsulla hesablanmış aktivləşmə enerjisinin qiyməti 3,4 kkal/mol təşkil etmişdir. İkinci üsulla hesablanmış qiymət isə 1,34 kkal/mol təşkil edir. İki üsulla hesablanmış aktivləşmə enerjisinin qiymətlərində müəyyən qədər fərq olsa da, onların çox kiçik olması oliqomerləşmə prosesinin, gözlənilmədiyi kimi, kation mexanizmi ilə getdiyinə dələlət edir.

Aktiv mərkəzlərin dezaktivasiyası prosesinin şəkil 3-də göstərilmiş düzxətli yarımloqarifmik anamorfozlarının bucaq əmsallarının ($tg\alpha$) temperatur asılılığından hesablanmış aktivləşmə enerjisi 1,64 kkal/mol təşkil edir. Dezaktivasiyanın aktivləşmə enerjisinin belə az olması bu prosesin də ion (və ya polyar) mərkəzlərin iştirakında getməsinin göstəricisidir.

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alıb, desen-1-in İMKS-2 iştirakında oliqomerləşmə prosesinin mərhələlərini aşağıdakı kimi təsvir etmək olar:

1. *İon-maye komplekslərində potensial aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsi.* Komponentlərin 1 : 1 nisbətində İM-si neytral xarakterlidir. Yuxarıda şərh olunmuş kinetik tədqiqatların nəticələrinin analizindən göründüyü kimi, İMKS yalnız TEAHX / $AlCl_3 > 1,5$ qiymətlərində yüksək aktivlik göstərir. Bu nisbətlərdə turş xassəli olan İMKS-də $[Al_2Cl_7]^-$ və ya $[Al_3Cl_{10}]^-$ ibarət olan anionların mövcud olması və yalnız belə anionlu ion mayelərinin olefinlərin oliqomerləşməsində aktivlik göstərməsi ehtimal olunur. Oliqomerləşmə prosesinin katalitik komplekslərin formalaşması mərhələsi sərbəst mərhələdir və oliqomerləşmənin getməsindən asılı deyildir.

2. *Aktiv böyümə mərkəzinin əmələ gəlməsi (inisiyasiya).* Birinci mərhələdə əmələ gələn mərkəzlər həqiqi böyümə mərkəzləri deyil. Oliqomerləşmə prosesini aparan həqiqi mərkəzlərin yaranması üçün bu mərkəzlərin monomer molekulu ilə qarşılıqlı təsiri lazımdır. İnisiyallaşma prosesi spontan olaraq deyil, tədricən gedir və bu kinetik əyrilərdə temperaturdan asılı olan induksiya periodunun olmasına gətirib çıxarır. Həm aminlə kompleksləşmiş, həm də kompleksləşməmiş şəkildə olan alınmış karbonium ion mərkəzləri hər biri ayrı-ayrılıqda böyümə proseslərini apara bilər. MKP əyrilərinin bimodalılığı sistemdə əsasən iki böyümə mərkəzlərinin fəal olduğunu göstərir. Yuxarıda göstərilmiş böyümə mərkəzlərin ən yüksək aktivliyə malik olanları aminlə kompleksləşməmiş mərkəzlərdir. Çox güman ki, böyümə prosesi əsasən elə bu mərkəzlərin iştirakı ilə gedir. İon-maye mühitində onlar daha aktiv olduqları üçün həm tsikilləşmə, həm də izomerləşmə proseslərinin getməsinə səbəb olur. Bununla belə, kompleksləşmiş karbonium-ion və protonium-ion

formalarının da müəyyən qədər aktivliyə malik ola bilməsini ehtimal etmək olar. Ümumilikdə isə, həm kompleksləşmiş, həm də kompleksləşməmiş mərkəzlər və həm də sərbəst amin molekulları sistemdə tarazlıqda olurlar və bu, MKP ayrılmasının genişlənməsinə səbəb olur.

3. *Zəncirin böyüməsi.* Zəncirin böyüməsi monomer molekulunun aralıq alkil kation-anion cütü ilə qarşılıqlı təsiri hesabına baş verir.

4. *Böyüməkdə olan aktiv mərkəzdən protonun əks iona ötürülməsi ilə zəncirin spontan məhdudlaşdırılması;*

5. *Zəncirin desen-1-ə ötürülməsi;*

6. *Hidrid ionu ötürülməsi (spontan ötürülmə)* desen-1 molekulundan hidrid ionunun böyüməkdə olan aktiv mərkəzdəki karbonium ionunun neytrallaşması ilə və nəticədə doymuş (ikiqat rabitə saxlamayan) polimer molekulunun əmələ gəlməsinə səbəb olur.

7. Böyüməkdə olan aktiv mərkəzdən protonun əks iona ötürülməsi nəticəsində oliqomer zəncirinin sonunda vinilidən qrupu yaranır ki, bu da daha sonra yenidən oliqomerləşməyə səbəb olur.

8. *Zəncirin aktiv mərkəzlərin bərpa olunması ilə (tsiklləşmə) qırılması;*

9. *Aktiv mərkəzlərin dezaktivasiyası:* Tərtib olunmuş bütün kinetik əyriyədə oliqomerin çıxımının 100% olmadığına səbəbi kimi aktiv mərkəzlərin dezaktivasiyasını göstərmək olar. Aktiv mərkəzlərin dezaktivasiyası 2 səbəbdən ola bilər. Aydındır ki, həm potensial, həm də həqiqi mərkəzlər dezaktivasiya oluna və ya passivləşə bilər. Katalizatorun mümkün qalıqlarından yuyulub təmizləndikdən sonra qovulmuş yağ fraksiyasının (q.b.>350°C) element analizi nəticəsində onda xlor və azot atomlarının olmadığı müəyyən olunmuşdur. Bu fakt aktiv mərkəzlərin tam dezaktivasiyaya məruz qalmadığını, onların yalnız passiv hala keçdiklərini söyləməyə imkan verir. Sonuncu, yuxarı temperaturlarda yüksək dispersləşmiş ("psevдохомоген") halda olan ion maye fazasının səthindən aktiv mərkəzlərin potensial mərkəz formada (məs: H^+A^- formada) daxili sahəyə keçməsi ilə izah olunur. Monomerin konversiyası artdıqca (xüsusilə yüksək konversiyalarda) bu proses daha çox rol oynayır və o, özünü birinci tərtib sürət qanununa tabe olan "psevdo dezaktivasiya" kimi biruzə verir. Oliqomerləşmə reaksiyası başa çatdıqdan və reaksiya qarışığı otaq temperaturuna qədər soyudulduqdan sonra tərkibində potensial aktiv mərkəzlər saxlayan ion-maye fazası oliqomerizatsiondan tam ayrılır. Onun, monomerin yeni miqdarının əlavə olunması ilə, təkrar istifadəsi zamanı potensial mərkəzlərin monomer molekulları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində təkrar səth təbəqəsində toplanan böyümə mərkəzlərinə keçməsi baş verir ki, buda ion-maye katalizatorunun dəfələrlə istifadə olunmasını mümkün edir.

NƏTİCƏLƏR

1. C_6-C_{12} α -olefinlərin müxtəlif tərkibli ion maye tipli katalitik sistemlərinin (İMKS) [$AlCl_3:DEAHX$ (İMKS-1), $AlCl_3:TEAHX$ (İMKS-2), $AlCl_3:PHX$ (İMKS-3)] ayrılıqda və İMKS-1 ilə calanmış ion-maye tip qarışıq lıqanlı $ROTiCl_3$ ($R = \{[2,6-di-(2',6'-di-izopropilfenilaminometil(mono-hidroksilid)]-4-(1-metiltsiklo-pentil)\}$ fenil) tərkibli birləşmə ilə modifikasiyaları (İMKS-4) iştirakında ikifazlı oliqomerləşməsi nəticəsində 10-15 % çıxımla q.b.250°C - q.s.350°C və 70-89% çıxımla q.b.≥350°C olan karbohidrogen fraksiyaları alınır. Göstərilmişdir ki, alınan məhsulların fraksiya tərkibləri, fiziki-kimyəvi və özlülük-temperatur xassələri olefinin təbiətindən, İMKS komponentlərinin tərkibindən və nisbətindən, həmçinin reaksiyanın aparılma şəraitindən asılı olaraq geniş intervalda dəyişir.

2. İMKS-in komponentlərinin stexiometrik molyar nisbətində ion mayesi katalitik aktivlik göstərmir və yalnız mühit rolu oynayır. Stexiometrik nisbətdən artıq olan $AlCl_3$ /aminhidroksilid nisbətində sistemin katalitik aktivliyi onun tərkibində olan $AlCl_3$ -ün miqdarına mütənəsbil olaraq dəyişir. $AlCl_3$ -ün artıq olan miqdarına gətirilmiş aktivlik təkcə $AlCl_3$ -ün katalizator kimi istifadəsi halında olan aktivlikdən xeyli yüksəkdir (~1,7- 2 dəfə). İMKS-in $AlCl_3$ -ən fərqli olaraq bir neçə tsikldə təkrar istifadə oluna bilməsi, katalizatorun ümumi məhsuldarlığının daha çox yüksəlməsinə imkan yaradır.

3. Gel-nüfuzəedici xromatoqrafik analiz üsulu ilə tədqiqatların nəticələri göstərmişdir ki, İMKS iştirakında alınan fraksiyalar $M_w/M_n=1,05-1,8$ intervalında dəyişən dar MKP göstəricisinə malikdir. Beləki, q.b.250°C-q.s.350°C fraksiyası üçün $M_w=400-650$; $M_n=280-350$, q.b.≥350°C olan yağ fraksiyası üçün isə $M_w=2600-5325$; $M_n=1865-4680$ intervallarında qiymətlərlə xarakterizə olur. $ROTiCl_3$ modifikatorunun istifadəsi q.b.≥350°C olan yağ fraksiyasının dar polidisperslik göstəricilərinin saxlanması ilə molekul kütləsinin artmasına ($M_w=3360-6890$; $M_n=2385-5300$) və çıxımının 8-10 %-ə qədər yüksəlməsinə səbəb olur.

4. Oliqomerləşmə məhsullarının özlülük - temperatur xassələrinin tədqiqi ilə müəyyən edilmişdir ki, q.b.≥350°C olan yağ fraksiyaları yüksək $\bar{O}I-nə$ (108-162), aşağı donma (-45°C÷ -28°C) və yuxarı alışıma temperaturuna (172-224°C) malikdir. DSK üsulu ilə isə müəyyən edilmişdir ki, onlarda azot mühitində termiki destruksiya 214-240°C, oksigen mühitində isə termooksidləşdirici destruksiyası 211-268°C-də başlayır. Termooksidləşmə destruksiyasının entalpiyası $\Delta H=1448-3208$ Coul/qr təşkil edir. Bu da alınmış yağ fraksiyalarının yüksək termo- və termooksidləşdirici stabilliyinə dəlalət edir.

5. NMR-, İQ-spektroskopiya, kütlə-xromatoqrafiya analiz üsulları vasitəsilə təsdiq edilmişdir ki, oliqomerləşmə məhsulları, əsasən, oliqoalkilnaftən quruluşuna malik karbohidrogen molekullarından təşkil olunmuşlar. Oliqomer molekulunun tərkibində ikiqat rabitələrin ya heç olmaması, ya da çox cüzi olması nəticəsində onların müxtəlif katalitik sistemlərdə iştirakında (səthə çəkilmiş Ni/Cr/Pd, Ni/Cr, mezoməsaməli Pd, ion maye tipli katalitik sistemlər) 4 saat müddətində, 30 atm

hidrogen təzyiqi altında 120°C temperaturda hidrogenləşməsi zamanı hidrogenin udulmaması (və ya çox cüzi udulması) müşahidə olunmuşdur. Beləliklə, müəyyən edilmişdir ki, sintez edilmiş yağ fraksiyaları əlavə hidrogenləşmə mərhələsi aparılmadan yüksək indeksli termostabil sintetik yağlar və ya yağ komponentləri kimi istifadə oluna bilər.

6. Desen-1-in İMKS-2 iştirakında kütlədə oliqomerləşməsi prosesinin 30 - 100°C temperatur intervalında, katalitik sistemin komponentlərinin müxtəlif qatılıqlarında və nisbətində ilkin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, proses mürəkkəb xarakter daşıyır. Prosesin gedişində tədricən gedən inisiasiya, böyümə və böyüyən aktiv səth mərkəzlərinin yenidən inisiasiyaya qabil potensial mərkəzlər şəklində ion-maye heterofazasına keçməsilə nəticələnən psevdodezaktivasiyası mərhələləri var. Bunun nəticəsi olaraq, oliqomerləşmə prosesi monomərə görə yüksək temperaturda ilkin sürətlənmədən sonra birinci, aşağı temperaturda isə psevdosıfır tərtib üzrə gedir. Oliqomerləşmə reaksiyasının aktivləşmə enerjisi $E_{ak}=1,34 \div 3,41$ kkal/mol, psevdodezaktivasiya prosesinin aktivləşmə enerjisi isə 1,64 kkal/mol təşkil edir.

7. Psevdodezaktivasiya nəticəsində daxili ion-maye fazasına keçmiş potensial aktiv mərkəzlər katalizatorun təkrar istifadəsi zamanı ion - maye fazaya diffuziya etmiş monomer molekullarını özünə birləşdirərək yenidən səthə diffuziya edən böyümə mərkəzlərinə çevrilirlər və oliqomerləşmə prosesini davam etdirirlər. Bu katalizatorun dəfələrlə istifadəsini mümkün edir.

8. Oliqomerləşmə məhsullarının MKP əyrilərinin modullarının analizindən iki yüksək aktivliyə malik aminlə kompleksləşmiş katalitik hissəciklərin və digər az aktivliyə malik aminlə kompleksləşmiş aktiv mərkəzlərin olduğu qənaətinə gəlinmişdir. Kinetik tədqiqatların nəticələrinin analizi desen-1-in İKMS-2 iştirakında oliqomerləşmə prosesinin dissertasiyada verilmiş və eksperimental nəticələri əks etdirən müvafiq riyazi tənliklərlə əsaslandırılmış, ümumi və mərhələli sxemlərə uyğun karbonium ion mexanizmi üzrə getdiyinə dəlalət edir.

9. NMR-, İQ-, UB-spektroskopiya, kütlə-xromatoqrafiyası, gel-nüfuzedic xromatoqrafiya vasitəsilə İMKS iştirakında desen-1 və C₆-C₁₂ α-olefinlər qarışığının toluol mühitində oliqomerləşməsindən alınan məhsullar tədqiq olunmuş və q.b. ≥ 250°C olan karbohidrogen fraksiyasının çıxımı 52,8-68,0 kütlə %, Öİ 88-105, donma temperaturu-70°C, M_w=320-1047; M_n=300-1015 və M_w/M_n=1.05-1.3 iki- və üç-izoalkiləvəzli oliqoalkiltoluollardan ibarət olduğu müəyyən edilmişdir.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ ŞƏRH EDİLMİŞDİR

1. Əsgərova X.H., Əzizov A.H. Hepten-1-in yeni ion maye tipli katalitik sistemlərin iştirakında oliqomerləşməsi / Professor A.Ə.Verdzadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş "Üzvi reagentlər analitik kimyada" Respublika Konfransı, Bakı, 2009, s. 27-28.
2. Əsgərova X.H., Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Qarayeva E.M. Neft kimya proseslərində ekoloji əlverişli ion mayələrinin tətbiqi / Gənc Alimlərin I Respublika İnnovativ İdeya Yarmarkası, Bakı, 2010, 18-23 noyabr, s. 372-373.
3. Азизов А.Г., Алиева Р.В., Аскерова Х.Г., Алиев Б.М., Ахмедбекова С.Ф. Олигомеризация додецена-1 в олигоалкилнафтеносые масла в присутствии новых ионно-жидкостных каталитических систем / «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» Азербайджано-Российский Симпозиум (с международным участием), Баку, 2010, 28-30 сентября, с. 178-179.
4. Əsgərova X.H. Xloralüminat tipli yeni ion-maye katalitik sistemlərinin iştirakında C₇-C₁₀ α-olefinlərin oliqoalkilnaften yağlarına oliqomerləşməsi / АМЕА-nın aspirantlarının Elmi Konfransı, Bakı, 2010, may, s. 155-157.
5. Ханметов А.А., Аскерова Х.Г., Алиева Р.В., Азизов А.Г. Ионные жидкости в процессах олигомеризации и полимеризации олефинов (обзор) // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2010, №4, с. 309-328.
6. Əsgərova X.H. Yeni ion-maye sistemlərinə C₇ və C₁₀ α-olefinlərinə alınan oliqoalkilnaften yağları / Ümummilliy lider Heydər Əliyevin 87-ci il dönmünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların IV Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 2010, 9-10 may, s. 52.
7. Аскерова Х.Г., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Ханметов А.А. Олигомеризация гептена-1 в олигоалкилнафтеносые масла / IV Международная конференция-школа по химии и физикохимии «Олигомеры 2011» (с международным участием), Казань, 2011, Т.2, 30 мая-4 июня, с. 34.
8. Əsgərova X.H. NMR-spektroskopiyası vasitəsilə oliqoalkilnaften yağların tədqiqi / Azərbaycan Respublikasının dövlət müstəqilliyinin 20-ci ildönümünə həsr olunmuş "Gənc alimlərin I elm festivalı" çərçivəsində keçirilmiş Elmi Konfransı, Bakı, 2011, s. 427-428.
9. Аскерова Х.Г., Алиева Р.В., Мамедли Р.З. Исследование олигооктенафтеносых масел в присутствии новых ионно-жидкостных каталитических систем с помощью ИК- и ЯМР- спектроскопии / III Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники», Уфа, 2011, Т. 1, с. 132-134.

10. Əsgərova X.H., Əliyeva R.V., Əzizov A.H. Olioheptennaften yağlarının NMR-spektroskopiyası vasitəsilə tədqiqi / Akademik T.N. Şaxtaxtinskının 85-illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 2011, 27-28 oktyabr, s. 134.
11. Аскерова Х.Г., Алиева Р.В., Азизов А.Г. Олигоалкилнафтенновые масла, полученные олигомеризацией C₈-C₁₀ α-олефинов в присутствии новых ионно-жидкостных каталитических систем / XII Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2011, Т.3, Ч. 1, 08-10 декабря, с. 192-194.
12. Аскерова Х.Г., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Аскерова А.С. Олигомеризация C₇ и C₁₀ в олигоалкилнафтенновые масла в присутствии ионно-жидкостных каталитических систем // Нефтепереработка и нефтехимия, Москва, 2011, №11, с. 61-66.
13. Аскерова Х.Г., Алиева Р.В., Азизов А.Г. Новые металлокомплексы ионно-жидкостного типа в процессах олигомеризации и полимеризации C₂-C₁₂ олефинов / Всероссийская научная конференция (с международным участием), посвященная Международному году химии «Успехи синтеза и комплексообразования», Москва, 2011, 18-22 апреля, с. 314.
14. Алиева Р.В., Аскерова Х.Г., Мехтиева Б.Р., Азизов А.Г. Исследование антиокислительных свойств олиго(до)деценнафтенновых синтетических масел полученных в присутствии хлоралюминатных ионно-жидкостных каталитических систем / IV Российская конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии», посвященная 100-летию со дня рождения проф. З.А.Дорогочинского, Звенигород, 2012, 18-21 сентября, с. 115-116.
15. Asgerova Kh.H., Azizov A. H., Aliyeva R.V., Quliyev A.D. Mass-spectrometric researches of dodecene-1 oligomers obtained in the presence of ionic liquid catalytic systems / Neft kimyası üzrə VIII Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev konfransı, Bakı, 2012, 3-6 oktyabr, s. 129-130.
16. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Seidova Kh.H. Synthesis and properties of oligoalkylnaphtenic synthetic oils in the presence of ionic-liquid catalysts / 5th International Congress on Ionic Liquids (COIL-5), Portuqaliya, Algarve, 2013, April 21-25, Poster 21
17. Əsgərova X.H., Əzizov A.H., Əliyeva R.V. (Oksi)xloralümotitanat tipli ion mayelərinin iştirakında alınan (do)desen-1 oliqomerlərinin termooksidləşmə xassələri // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2013, №1, s. 53-56.
18. Аскерова Х.Г., Азизов А. Г., Алиева Р. В., Ахмедбекова С. Ф. Олигомеризация додецена-1 в присутствии новых ионно-жидкостных каталитических систем // Технология нефти и газа, 2013, №4, с. 32-36
19. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Аскерова Х.Г., Алиева Р.В., Хамиев М.Д. Синтетические алкилнафтенновые смазочные масла на основе продуктов реакции Фишера-Тропша и альфа-олефинов // Перспективные направления исследований в области нефтепереработки и нефтехимии (Сборник обзорных статей ИНХП НАНА) Элм, 2013, с. 252-282.
20. Əsgərova X.H., Azizov A. H., Aliyeva R.V., Xanmətov Ə.Ə. C₁₀-C₁₂ α-olefinlərin oliqomerləşmə məhsullarının DSK vasitəsilə tədqiqi / I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı “CCEF-2013”, Bakı, 2013, 17-21 aprel, s. 182.
21. Əsgərova X.H. Xloralüminat tipli katalitik sistemlərdə desen-1-in oloqoalkilləşməsi // Gənc alimlərin elmi əsərləri, 2013, № 8, s. 51-55
22. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Asgerova Kh. H. Oligoalkylnaphtenic (C₆-C₁₂) oils obtained in the presence of Ti-containing ionic-liquid catalysts // Green and Sustainable chemistry, 2013, №3, p. 18-26. (online)
23. Аскерова Х.Г., Алиева Р.В., Азизов А.Н., Бекташи Н.Р., Кулиев А.Д. Молекулярные характеристики олигоалкилнафтенновых масел полученных олигомеризацией C₈-C₁₂ α-олефинов в присутствии Ti-содержащих ионно-жидкостных каталитических систем // АвтоГазоЗаправочный Комплекс+Альтернативное топливо, Москва, 2013, №3 (72) с. 22-26.
24. Сеидова Х.Г., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Караева Э.М. Кинетические закономерности олигомеризации децена-1 в присутствии ионной жидкости, на основе ТЭАГХ и AlCl₃ / Всероссийская конференция посвященная научному наследию Михаила Григорьевича Кучерова «Современные достижения химии неперелых соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов» Санкт-Петербург, 2014 г, 26-28 марта, с. 162.
25. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Seidova Kh.H., Mammadli R.Z. **Ecologically benign ionic liquid processes for obtaining high quality PAO lubricants / 5th Conference on Molten Salts and Ionic Liquids “EUCHEM 2014”, Tallinn, 2014, 6-11 July, Poster 2.**
26. Seidova Kh.H., Azizov A.H., Aliyeva R.V., Abdullayeva A.M. **Theoretical and experimental studies of C₆-C₁₂ α-olefins oligomerization and alkylation processes in the present ionic-liquid catalytic systems / International Conference Molecular Complexity in Modern Chemistry “MCMC-2014”, Москва, 2014, 13-19 September, с. 316.**
27. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Seidova Kh.H., Jafarov R.P., Nazarov I.G., Mextiyeva B.R. Kinetic regularities of oligomerization of decene-1 in the presence of the ionic liquid of chloraluminat type // American Journal of Chemistry and Materials Science, 2014, 1(3) p. 18-23 (online)
28. Сеидова Х.Г., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Абдуллаева А.М., Назаров И.Г. ЯМР- спектроскопические исследования олигоалкилатных про-

- дуктов, полученных алкилированием толуола деценом-1 в присутствии ионно-жидкостных каталитических систем / 1st International Scientific Conference dedicated to the oil workers Day of Azerbaijan Republic and 20th anniversary of the Century of young scientist and specialists “The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (earth , technical and chemical)”, Baku, 2014, 15-16 October, p. 288-289
29. Seidova X.H., Əliyeva R.V., Abdullayeva A.M. Toluolun desen-1 ilə ion mayeləri iştirakında (oliqo)alkilləşməsi / Ümummilli lider Heydər Əliyevin 91 illik yubileyinə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” VIII Respublika Elmi Konfransı, Bakı, BDU, 07-08 may, 2014, s. 146.
 30. Azizov A. H., Aliyeva R. V., Seidova Kh.H., Karayeva E.M., Nazarov I. G., Abdullayeva A.M. Oligomerization and alkylation of decene-1 in the presense of chloroaluminate ionic liquids // American Journal of Chemistry and Application, 2015; 2(3), p. 21-26. (online)
 31. Seidova X.H. İon mayeləri iştirakı ilə alınan (oliqo)alkilaromatik yağ fraksiyalarının DSK vasitəsilə tədqiqi // Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş “Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri ” Elmi Praktiki Konfransı, Gəncə, 2015, 05-06 may, s. 320-324.
 32. Сеидова Х.Г., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Э.М.Караева Термостабильные масляные фракции, полученные ионно-жидкостной олигомеризацией C₆-C₁₂ α-олефинов / Академик Ə. Quliyev adına Aşqarlar kimyası İnstitutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 2015, 13-14 oktyabr, s. 89.
 33. Сеидова Х.Г., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Джафаров Р.П., Э.М.Караева Некоторые кинетические характеристики экологически и экономически выгодных ионно-жидкостных процессов для олигомеризации C₆-C₁₂ α-олефинов / Академик Тоғрул Şaxtaxtinskini 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 2015, s. 258.
 34. Seyidova Kh. H. Desen-1-in xloralüminat tipli ion maye katalitik sistemi iştirakında oliqomerləşmə prosesinin İQ- spektroskopiyaya vasitəsilə tədqiqi / Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının 70-illik yubileyinə həsr edilmiş “Akademik elm həftəliyi-2015” Beynəlxalq Multidissiplinar Forum, Bakı, 2015, 02-04 noyabr, s. 261.
 35. Seyidova X.H., Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Cəfərov R.P., Qarayeva E.M. Desen-1-in ion mayesi iştirakında oliqomerləşmə prosesinin kinetik qanunauyğunluqları / “Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri” III Respublika Konfransı, Sumqayıt, 2015, 05-06 noyabr, s. 94-96.
 36. Seidova Kh.H., Azizov A.H., Aliyeva R.V., Nazarov I.G., Abdullayeva A.M. (Oligo)alkylation of toluene with alpha-olefins in the presence of ionic liquids / International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies “ITWCCST”, Sarayev, 2015, OR-124, p. 153.
 37. Алиева Р.В., Мамедова Е.М., Сеидова Х.Г., Караева Э.М., Халил Х.С., Азизбейли Э.И. (Олиго)алкилирование бензола и толуола C₆-C₁₂ –олефинами в присутствии ионно-жидкостных каталитических систем / X Международная научная конференция “Приоритеты мировой науки: Эксперимент и научная дискуссия”, США, Южная Каролина, 2016, с. 8-13.
 38. Əzimova R.K., Zeynalova L.B., Əliyeva R.V., Əsgərova X.H., Əzizov A.H., Rəsulov Ç.Q. 2,6-di-(2',6'-diizopropilfenil-metilen-amin)-4-(1-metiltsiklo-pentil)-fenol C₂-C₈ olefinlərin polimerləşməsi üçün katalizator komponentinə liqand kimi / Azərbaycan patenti, İ 2013 0053, 2013-cü il

Müəllif elmi rəhbəri akademik Akif Həmid oğlu Əzizova və laboratoriya müdiri k.e.d., dosent Reyhan Vəli qızı Əliyevaya iş göstərdikləri daimi diqqətə və gərəqli məsləhətlərinə görə dərin minnətdarlığımı bildirir. Dissertasiya ilə əlaqədar olan işlərdə zəhməti olan bütün əməkdaşlara və həmkarlara müəllif həmçinin öz dərin təşəkkürünü bildirir.

Олигомеризация высших олефинов C₆-C₁₂ в присутствии ионно-жидкостных систем

РЕЗЮМЕ

Диссертационная работа посвящена проведению двухфазной олигомеризации α -олефинов C₆-C₁₂ в присутствии ионно-жидкостных каталитических систем (ИЖКС) (AlCl₃: ДЭАГХ (ИЖКС-1), AlCl₃: ТЭАГХ (ИЖКС-2), AlCl₃: РГХ (ИЖКС-3)), и ИЖКС-1 модифицированных форм (ИЖКС-4) с ROTiCl₃ (где R = {[2,6-ди-(2',6'-ди-изопропилфенил-аминометил(моногидро-хлорид)]-4-(1-метилциклопентил)} фенил, идентификации полученных продуктов и изучению некоторых кинетических закономерностей процесса. Продукты олигомеризации были идентифицированы методами ДСК, ДТА, ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, гель-проникающей хроматографии. Установлено, что полученные олигомерные продукты (н.к.250°C- к.к.350°C и н.к.≥350°C) практически не содержат в составе двойные связи и, в основном, состоят из углеводородных молекул, имеющих олигонафтеновую структуру.

Показано, что фракционный состав, физико-химические и вязкостно-температурные свойства полученных продуктов в широком интервале меняются в зависимости от природы олефина, от состава и соотношения компонентов ИЖКС, а также от условий проводимых реакций. Полученные олигомеры имеют узкие показатели молекулярно-массового распределения, характеризуются термо- и термоокислительной стабильностью, высокие значения индекса вязкости, низкую температуру застывания и высокую температуру возгорания.

Проведены также, процессы олигомеризации α -олефинов C₁₀-C₁₂ в среде толуола в присутствии ИЖКС. Полученные олигоалкилароматические фракции сравнительно исследовались с продуктами олигомеризации. Дана рекомендация по исследованию в будущем этих олигоалкильных продуктов, в качестве углеводородных фракций особого назначения.

Изучены некоторые кинетические закономерности процесса олигомеризации децена-1 в массе в присутствии каталитической системы на основе триэтиламингидрохлорида и AlCl₃ в температурном интервале 30-100°C, при различных концентрациях и соотношениях компонентов каталитической системы. Показано, что процесс олигомеризации при высокой температуре после первичного ускорения имеет по мономеру первый, а при низкой температуре псевдонулевой порядок. Энергия активации реакции олигомеризации составляет E_{ак}=1,34-3,41 ккал/моль, а энергия псевдодезактивации равна 1,64 ккал/моль.

Установлено, что изученные ИЖКС имеют возможность повторного применения, синтезированные с их участием масляные фракции могут использоваться без дополнительной стадии гидрирования, как термостабильные синтетические масла с высоким индексом вязкости или в качестве компонентов к различным маслам.

Полученные по диссертационной работе результаты открывают путь к созданию экологически и экономически приемлемых технологий для процессов олигомеризации α -олефинов C₆-C₁₂, продукты которых могут использоваться в различных областях.

Oligomerization of C₆-C₁₂ high olefins in the presence of ionic liquids systems

Abstract

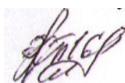
The thesis is devoted to carrying out two-phase oligomerization processes of C₆-C₁₂ alpha – olefins in the presence of ionic liquid catalytic systems (ILCS) (AlCl₃:DEAHCl (ILCS-1), AlCl₃:TEAHCl (ILCS-2), AlCl₃:PHCl (ILCS-3)) and ILCS-1 modified forms (ILCS-4) with ROTiCl₃ (where R = {[2,6-di-(2',6'-diisopropylphenylaminomethyl-(monohydrochloride))-4-(1-methylcyclopentyl)]phenol} identification of products obtained and investigation some kinetic regularities of the process. The oligomerization products are identified using NMR-, IR-, UV- spectroscopy, mass – chromatography, gel permeation chromatography, DSC, DTA methods. It was determined that, oligomerization products fraction (the b.b.p. 250⁰C - e.b.p. 350⁰C and b.b.p. ≥ 350⁰C) are composed of hydrocarbon molecules with oligoalkyl-naphthenic structure with no double bonds and or with minor double bonds.

It was shown that, the fractional composition of obtained products, physical - chemical and viscosity - temperature properties of them change in wide range depending on nature of olefins, components of ILCS, their molar ratios and also of the reaction conditions. The obtained oligomers have a narrow molecular weight distribution, high thermo - and thermal oxidation stability, high viscosity indices, low freezing and high flashing temperatures.

It was carried out also the oligomerization of C₁₀-C₁₂ alpha olefins in toluene media in the presence of ILCS and the obtained fractions were investigated and compared with the products obtained by oligomerization process. Synthetic oil fractions of decene-1 and C₆-C₁₂ α-olefin mixtures oligomerization products in toluene media consist of two- and three-isoalkyl substituted oligoalkyltoluenes with b.b.p. ≥ 250⁰C VI 88-105, freezing point-minus 70⁰C, M_w=320-1014, M_n=300-1015 and M_w/M_n=1.05-1.3. Such type hydrocarbon fractions may be used as the special purpose liquids.

It was studied the initial kinetic regularities of the oligomerization process of decene-1 in the presence of catalytic system based on triethylamine hydrochloride and AlCl₃ at temperature interval 30 – 100⁰C, different concentrations and ratios of the catalytic system components. It was shown that, oligomerization process goes according to the first order law on monomer concentration at high temperature after initial acceleration stage, but at low temperature according to pseudo zero order low. Activation energy of oligomerization reaction is E_{ac}= 1,34-3,41 kcal/mol and activation energy of pseudo deactivation process is 1,64 kcal/mol.

So, it was determined that the developed ILCS can be reused in recycle oligomerization processes. Synthesized oil fractions in the presence of these catalytic systems can be used as thermo-stable synthetic oils with high viscosity indices or oil components without stabilizing them by additional hydrogenation step. The results obtained open up the way for the creation of environmentally and economically acceptable technologies for the C₆-C₁₂ alpha olefins oligomerization processes products of which may be used in various fields.



на правах рукописи

ХАЯЛА ГЕЙДАР КЫЗЫ СЕИДОВА

**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ C₆-C₁₂
В ПРИСУТСТВИИ ИОННО-ЖИДКОСТНЫХ СИСТЕМ**

Специальность: 2314.01 – “Нефтехимия”
2316.01 – “Химическая кинетика и катализ”

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

БАКУ - 2016