

**XAMİYEV MƏTLƏB CAHANGİR OĞLU
İBRAHİMOVA MİNAVƏR CƏFƏR QIZI
ƏLİYEVƏ REYHAN VƏLİ QIZI**

**ETİLENİN KATALİTİK
OLİQOMERLƏŞMƏSİ
PROSESLƏRİ**

Bakı – 2025

ARETN NKPI-nin Elmi Şurasının 27.02.2025-ci il tarixli iclasının qərarına əsasən çap olunur (protokol № 05)

Elmi redaktor: AMEA-nın müxbir üzvi, prof.
H.M.Əlimərdanov

Rəyçi: k.e.d., prof. **Ç.Q.Rəsulov**

Texniki redaktor: **G.H.Xamiyeva**

M.C.Xamiyev, M.C.İbrahimova, R.V.Əliyeva.

Etilenin katalitik oliqomerləşməsi prosesləri.

Bakı: Savad, 2025, – 296 s.

ISBN 978-9952-565-60-7

Monoqrafiya neft kimyasında qiymətli xammal kimi istifadə olunan doymamış alifatik karbohidrogenlərin (olefinlərin) müxtəlif üsullarla, xüsusilə etilenin oliqomerləşməsi ilə alınma proseslərinin araşdırılmasına həsr edilmişdir. Etilenin oliqomerləşməsi üzrə elm və texnikanın müxtəlif sahələrində, sənayedə mövcüd olan əksər proseslər, istifadə olunan katalitik sistemlərin, reaksiya şəraitinin və olefinlərin paylanması və s. haqqında məlumatlar ümumiləşdirilmişdir. Etilenin oliqomerləşməsi proseslərində istifadə olunan katalitik sistemlərin tərkiblərinin, liqandların strukturunun, “calanmış” ion maye liqandlı heterogenləşdirilmiş sistemlərin, metalların təbiətinin, birgəkatalizator kimi istifadə olunan alüminium üzvi birləşmələrin, əlavə olunan modifikatorların kimyəvi quruluşunun alınan oliqomer məhsulun molekulyar kütlə paylanmasına təsiri araşdırılmışdır. Bu proseslər üçün mövcüd klassik və müasir elmi nəzəriyyələr haqqında məlumatlar verilmişdir. Monoqrafiyada dünya miqyasında görülən işlərlə yanaşı ARETN akademik Y.H.Məmmədliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda metalkompleks kataliz elmi istiqaməti üzrə aparılan işlər də təqdim olunmuşdur.

Monoqrafiya neft kimyası, makromolekullar kimyası və metalkompleks elmi istiqamətləri üzrə ixtisaslaşan tədqiqatçılar, doktorantlar, magistrarlar, tələbələr və geniş elmi auditoriya üçün nəzərdə tutulmuşdur.

© M.C.Xamiyev, 2025

© M.C.İbrahimova, 2025

© R.V.Əliyeva, 2025

MÜNDƏRİCAT

İXTİSARLARIN SİYAHISI	6
GİRİŞ.....	7
<i>I Fəsil. Olefinlər, onların əsas alınma üsulları, xassələri və tətbiq sahələri</i>	13
1.1. Olefinlərin alınma üsulları	14
1.1.1.n-Parafinlərin yüksək temperaturda dehidrogenləşməsi	19
1.1.1.1.Dehidrogenləşmə prosesi üçün katalizatorlar	26
1.1.2. Buxar fazada parafinlərin termiki krekinqi	27
1.1.3. Etilenin oliqomerləşməsi ilə olefinlərin alınması	29
1.1.3.1. Etilenin yüksək temperaturda oliqomerləşməsi	30
1.1.3.2. Etilenin metalkompleks katalitik sistemlər iştirakında oliqomerləşməsi	32
1.1.3.3. Ion mayeləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi	60
1.1.4. Biokütlədən olefinlərin alınması.....	79
1.2. Olefinlərin fiziki və kimyəvi xassələri.....	96
1.3. Olefinlərin tətbiq sahələri.....	105
I fəslin ədəbiyyat siyahısı	109
<i>II Fəsil. Etilenin oliqomerləşməsi ilə olefinlərin sənayedə alınma üsulları</i>	129
2.1. Etilenin dimerləşmə prosesləri	129
2.1.1. “Alphabetol” prosesi.....	129
2.1.2. “Phillips” prosesi.....	134
2.1.3. “MIT” prosesi	134
2.1.4. “Dow” prosesi	135
2.2. Etilenin trimerləşmə prosesləri.....	137
2.2.1. “Chevron Phillips” selektiv heksen-1 (S1H) trimerləşmə prosesi	138
2.2.2. “MET 1-Hexene” prosesi.....	146
2.2.3.“AlphaHexol” prosesi	148
2.3. Etilenin tetramerləşməsi prosesləri.....	150

2.4. Etilenin statistik oliqomerləşməsi.....	152
2.4.1. “Chevron Phillips” prosesi.....	155
2.4.2. “Ethyl Prosesi”.....	156
2.4.3. “SHOP” prosesi.....	158
2.4.4. “Idemitsu” prosesi.....	161
2.4.5. “Linear-1” prosesi.....	162
2.4.6. “AlphaSelect” prosesi.....	163
2.4.7. “ α -SABLIN” prosesi.....	165
II fəslin ədəbiyyat siyahısı.....	165

III. Fəsil. Sirkonosən və (post)sirkonosən tipli katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi 175

3.1. Sirkonium alkoqolyat və fenolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi	175
3.1.1. Sirkonium alkoqolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi	176
3.1.2. Sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi	179
3.2. Sirkonium salen və salfen kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi	192
3.3. Sirkonium karboksilat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi.....	196
3.4. Sirkonium β – diketonat və aminoketonat katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi.....	216
3.5. Sirkonosən katalizatorlar iştirakında etilenin oliqomerləşməsi.....	226
III fəslin ədəbiyyat siyahısı.....	233

IV Fəsil. Heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi 239

4.1. Müxtəlif daşıyıcılar üzərində heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri ilə etilenin oliqomerləşməsi	241
4.2. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi.....	245
4.2.1. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat komplekslərinin sintezi	245

4.2.2. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat komplekslərin quruluşlarının spektral analiz üsulları ilə tədqiqi	248
4.2.3. Heterogenləşdirilmiş katalitik sistemlərdə prekursorun tərkibinin alınan məhsulunun MKP və katalitik sistemin aktivliyinə təsiri	255
4.2.4. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsulların xromatoqrafik analizi	259
4.2.5. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsulların tərkibinin İQ və ¹ H NMR spektroskopiyaya analiz üsulları ilə tədqiqi	261
4.2.6. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesinə temperaturun təsiri	263
4.2.7. Etilenin oliqomerləşmə prosesinə etilenin təzyiqinin təsiri	269
4.2.8. Alüminium üzvi birləşməsinin tərkibinin oliqomer məhsulların MKP təsiri	272
4.2.9. Aminohidroxlid liqandlı sirkonium kompleksləri iştirakında alınmış yağ fraksiyaların orta struktur qrup tərkibləri	284
4.2.10. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat komplekslərinin etilenin oliqomerləşmə prosesində təkrar istifadəsi	287
IV fəslin ədəbiyyat siyahısı	291

İXTİSARLARIN SİYAHISI

AÜB	Alüminium üzvi birləşməsi
EADX	Etilalüminium dixlorid
DEAX	Dietilalüminium xlorid
EASX	Etilalüminiumsəskvixlorid
TEA	Trietilalüminium
MAO	Metilalümoksan
EAO	Etilalümoksan
THF	Tetrahidrofur
XAO	Xətti alfa olefinlər
MKP	Molekul kütlə paylanması
NMR	Nüvə maqnit rezonansı
SEM	Elektron Skanedic Mikroskop
İQ	İnfraqırmızı
MKP	Molekul kütlə paylanması
RFA	Rentgenfaza analizi
MK1	Bis [N-(2-metil piperidinilaminohidroxlid-4-metil) fenolyat] sirkonium dixlorid
MK2	Tri [N-(2-metil piperidinilaminohidroxlid-4-metil) fenolyat] sirkonium dixlorid
MK3	Bis [N-(2-metil dietilaminohidroxlid-4-metil) fenolyat] sirkonium dixlorid
MK4	Bis [N-(2-metil morfolilaminohidroxlid-4-metil)fenolyat] sirkonium dixlorid
MK5	Bis-{N-2-[2,6-di(izobutil)fenil]-iminohidroxlid]-fenolyat} sirkonium dixlorid

GİRİŞ

Etilen neft-kimyasında ən geniş istifadə olunan monomerdir. “ResearchAndMarkets.com” saytının məlumatına əsasən dünyada etilen istehsalı 2023 – cü ildə 316.8 mln ton olmuş, 2030 – cu ilə kimi isə illik artım 3.6% olmaqla 406.5 mln ton olacağı proqnozlaşdırılır. İstehsal olunan etilenin əsas hissəsi onun oliqomerləşməsi ilə xətti α -olefinlər (XAO), polimerləşməsindən isə müxtəlif markalı polietilenlərin istehsalına sərf olunur. Etilenin selektiv oliqomerləşmə proseslərinin tədqiqi neft-kimyasında uzun illərdir ki, araşdırılan əsas istiqamətlərdən biridir və hal-hazırda da geniş aktuallıq kəsb edir. Neft – kimya sənayesində geniş istifadə olunan olefinlərə tələbatın günü-gündən artması səbəbindən etilenin selektiv oliqomerləşməsi prosesləri bu elmi istiqamət içərisində xüsusi maraq kəsb edir və hal – hazırda da aktual problemlərdən biridir.

Məlumdur ki, XAO sənaye miqyasında kosmetik vasitələr, əzcaçılıqda, kağız, avtomobil hissələri və s. kimi bir çox istehsal sahələrində istifadə olunmaqla geniş tətbiq tapmışdır. Zəncirin uzunluğundan asılı olaraq, XAO polietilen istehsalında birgəmonomer, yuyucu vasitələr, polialfaolefin yağları, plastifikatorlar, neft çıxarma sənayesində tətbiq olunan müxtəlif mayelər və digər məqsədlər üçün istifadə olunur. XAO sürtkü yağları, alkildimetilaminlər və dietilmetilaminlər, bioloji parçalanmaya məruz qala bilən səthi aktiv maddələr, alkenilsuksinimid aşqarları, korroziyaya qarşı inhibitorların və s. istehsalında xüsusi əhəmiyyət kəsb edirlər. Buten-1, heksen-1 və okten-1 kimi olefinlər xətti quruluşlu aşağı sıxlıqlı polietilenin alınmasında birgəmonomer kimi geniş istifadə edildiyi üçün sənayedə xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Dünya bazarında desen-1 olan tələbatın artması isə onun yüksək keyfiyyətli sintetik sürtkü yağlarının alınmasında monomer kimi istifadə olunması ilə bilavasitə bağlıdır. Hal-hazırda doymuş alifatik karbohidrogenlərin (olefinlərin) keçid metalkompleks katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləş-

məsi ilə istehsalı üzrə çox saylı tədqiqatların aparılmasına baxmayaraq, neft kimya sənayesində xüsusi əhəmiyyətə və geniş tələbata malik bu qiymətli məhsulların yüksək selektivliklə, dar fraksiyalarla (C₄-C₈, C₈-C₁₀, C₈-C₁₈ və s.) alınması problemi aktual olaraq qalmaqdadır.

Məlumdur ki, etilenin oliqomerləşməsi prosesini “yumşaq” şəraitdə aparmağa və xətti α -olefinlərin yüksək selektivliklə alınmağa əsasən metalkompleks katalitik sistemlər imkan yaradır. Metalkompleks katalitik sistemlər iştirakında oliqomerləşmənin üstünlüyü proses zamanı alınan məhsulun molekul kütlə paylanmasına nəzarət etməyin və olefinlərin yüksək təmizlikdə alınmasının əsasən mümkünlüyüdür. Oliqomerləşmə prosesi zamanı istifadə olunan metalkompleks katalitik sistemin tərkibindən (liqandların növündən, əvəzedicilərin elektronakseptor və elektrodonor qabiliyyəti, metalkompleksin təbiəti, modifikatorlar və s.), prosesin aparılma şəraitindən (katalitik sistemin komponentlərinin molyar nisbətləri, temperatur, təzyiq və s.) asılı olaraq etilenin çevrilməsi istənilən olefinə görə selektivliklə və ya alınan olefinlərin statistik paylanması ilə müşahidə olunur. Məhz buna görə də metalkompleks katalizatorların iştirakında etilenin oliqomerləşməsi yolu ilə yüksək xətti α -olefinlərin alınması geniş tətbiqini tapmış sənaye prosesidir. Etilenin metalkompleks katalitik sistemlər iştirakında oliqomerləşməsi ilə həyata keçirilən sənaye proseslərinə əsasən – “Alphabutol”, “Chevron Phillips”, “AlphaHexol”, “Ethyl”, “SHOP”, “Idemitsu”, “Linear-1”, “AlphaSelect” və s. aiddir.

Metalkompleks katalizdə müxtəlif keçid metallar əsasında komplekslərdən və alüminium üzvi birləşmələrdən birgə katalizator kimi istifadə edilir. Bu keçid metallardan Ni, Cr, Zr, Co, Fe, Ti və s. əsasında alınan komplekslər oliqomerləşmə prosesində daha çox istifadə olunur. Bu katalitik sistemlərdən keçid metal kimi tərkibində sirkonium saxlayan katalizatorlar asan əldə olunması, strukturda və liqandlarda olan əvəzedicilərdə məqsədyönlü dəyişikliklər etməklə alınan məhsulun molekul kütlə paylanmasını tənzimləməyin mümkün olmasına əsaslanaraq, eti-

lenin oliqomerləşmə prosesində yüksək effektivlik və selektivlik nümayiş etdirirlər. Tərkibində sirkonium saxlayan kompleks katalitik sistemlərin digər xarakterik xüsusiyyəti onların iştirakında α -olefinlərin izomerləşməsinin çətin baş verməsi ilə əlaqədar olaraq, alınan məhsulda əsasən XAO üzrə seçicilik 97 – 98 % təşkil edir.

Metalkompleks katalizatorlar olefinlərin, xüsusilə etilenin (birgə)oliqomerləşməsi və (birgə)polimerləşməsi proseslərində mühüm rol oynamış elmi istiqamətlərdən biridir. Məlum olduğu kimi dünya şöhrətli alimlər K.Tsiqler və J.Natta bu sahədə öz töhfələrini vermiş və 1963-cü ildə Kimya üzrə Nobel mükafatına layiq görülmüşlər. Onların apardığı bu tədqiqat işləri etilen və propilen kimi olefinlərin polimerləşməsinə həsr edilmişdir. Metalkompleks katalitik sistemlər iştirakında olefinlərin polimerləşməsi istiqaməti Tsiqler-Natta katalizatorlarının kəşfi dövründən başlayaraq, hal-hazırda qədər dünyanın qabaqcıl elmi mərkəzlərində fəaliyyət göstərən nüfuzlu alimlər tərəfindən inkişaf etdirilir, yeni nəzəriyyələr, yanaşmalar irəli sürülür, yeni katalitik sistemlər işlənib hazırlanaraq, olefinlərin müxtəlif çevrilmələrində uğurla sınaqdan keçirilir.

Bu sahədə ölkəmizdə də bir sıra elmi müəssisələrdə tədqiqat işləri aparılmış və bu gün də uğurla davam etdirilir. ARETN akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunda (NKPI) metalkompleks kataliz istiqaməti üzrə aparılan tədqiqat işləri öz səmərəli töhfəsini vermiş və alınan ən mühüm nəticələr dünya miqyasında tanınmışdır. NKPI-da bu istiqamətdə tədqiqatlar hələ 60-cı illərdə akademik V.S.Əliyevin təşəbbüsü ilə neft-kimya sintezi proseslərində metalkompleks və metalüzvi katalizatorların tətbiqi ilə başlanmışdır. O zaman izotaktik poli-propilenin tərkibində titan saxlayan katalitik sistemlərin iştirakında monomer mühitində alınma prosesi metalkompleks kataliz elmi sahəsinin NKPI-da inkişafına böyük təkan vermişdir. Metalkompleks kataliz sahəsinin neft-kimya elmi və sənayesi üçün əhəmiyyətini yüksək dəyərləndirən NKPI rəhbərliyi SSRİ-nin qabaqcıl elm və təhsil mərkəzlərində görkəmli alimlərin yetişdirmələri olan A.H.Əzizov, Ə.Ə.Məcədov, V.M.Əhmədov və b.

tədqiqatçıları bu elmi istiqamətin inkişaf etdirilməsi üçün instituta dəvət etmiş və gələcək töhvələr əldə olunmuşdur.

Daha sonra akademik M.İ.Rüstəmov və akademik A.H.Əzizovun bilavasitə rəhbərliyi ilə NKPI-da metalkompleks və metalüzvi katalizdə istifadə oluna bilən bir sıra yeni homogen və heterogen kompleks katalitik sistemlərin alınması, etilen, propilen, butadien və digər olefin və dienlərin oliqomerləşməsi və polimerləşməsində katalitik sistem kimi tədqiqi, sənaye və yarım-sənaye miqyasında tətbiqi üzrə intensiv işlər aparılmışdır. İşlənilib hazırlanmış metalkompleks katalitik sistemlər olefinlərin, o cümlədən etilenin selektiv dimerləşməsi, (birgə)oliqomerləşməsi və (birgə)polimerləşməsi, dienlərin xətti və tsiklik (birgə)oliqomerləşməsində uğurlu tədqiq edilmiş və onlar iştirakında bu proseslər ətraflı öyrənilmişdir. Akademik A.H.Əzizov tərəfindən bu proseslər üçün “zəif metal-liqand rabitələrinin rolu” və “metallium-ion” mexanizmləri kimi yeni elmi konsepsiyalar yaradılmışdır.

Metal üzvi katalitik sistemlər iştirakında dienlərin, xüsusilə butadienin (birgə)polimerləşməsi istiqamətində NKPI-da “Polifunksional kompleksionlar və metalkompleks birləşmələr” laboratoriyasında AMEA – nın müxbir üzvü N.F.Canıbəyov, k.e.d. F.Ə.Nəsirov və əməkdaşları tərəfindən sistemli elmi tədqiqatlar aparılmış və mühüm nəticələr əldə olunmuşdur.

Metal üzvi katalitik sistemlər və ion mayeləri iştirakında olefinlərin, xüsusilə etilenin (birgə)oliqomerləşməsi, (birgə)polimerləşməsi, (oliqo)alkilləşmə üzrə NKPI “Funksional oliqomerlər”, “Polimerləşmə katalizi”, laboratoriyalarında da geniş araşdırmalar aparılmış və mühüm elmi-praktiki nəticələr əldə olunmuşdur. Bu istiqamətlərdə akademik S.M. Əliyev, k.e.d., prof. Ş.S. Vəzirov, k.e.d., prof. M.C. İbrahimova, k.e.d. Ə.Ə. Xanmətov, k.e.d., prof. R.V. Əliyeva və digər əməkdaşların xüsusi töhvələri olmuşdur.

Kimya elminin bu maraqlı və xüsusi zehni və təcürbi gərgin əmək, diqqət tələb edən, mühüm və uğurlu nəticələr almağa geniş imkan yaradan sahəsində fəlsəfə doktorluğu üzrə NKPI-da

dissertasiya işlərini müdafiə edən əməkdaşlarından X.Z. Məmmədov, H.Ə. Məmmədəliyev, D.B. Əhmədov, Ə.E. Hüseynov, R.K. Hacıyev, İ.E. Cəfərov, B.V. Quliyev, Ə.R. Vəxşuri, M.C. Xamiyev, E.S. Kəlbəliyeva, A.M. Aslanbəyli, X.H. Seyidova, S.M. Salmanov, Y.M. Babaşovanı qeyd etmək olar.

Tədqim olunan monoqrafiya metalkompleks katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi ilə olefinlərin alınmasına və bu sahədə mövcud olan əsas elmi istiqamətlərə və sənaye proseslərinə həsr olunmuşdur.

Monoqrafiyanın birinci fəslə olefinlərin xassələrinə, karbon zəncirinin uzunluğundan və quruluşundan asılı olaraq tətbiq sahələrinə, onların müxtəlif alınma üsullarına – parafinlərin yüksək temperaturda dehidrogenləşməsi, buxar fazada termiki krekinq, etilenin müxtəlif liqandlı metakompleks (tərkibində Cr-, Fe-, Co-, Ti- və s. saxlayan) katalitik sistemlər, ion mayələrinin katalizator və həlledici kimi istifadəsi ilə oliqomerləşməsinə həsr olunmuşdur.

Monoqrafiyanın ikinci fəslində metalkompleks katalitik sistemlər iştirakında etilenin selektiv dimerləşməsi, trimerləşməsi və tetramerləşməsi, olefinlərin statistik paylanması üzrə sənaye miqyasında mövcud proseslərə (onların aparılma şəraitləri, istifadə olunan katalizatorlar, alınan olefinlərin molekul kütlə paylanması və s.) aid aparılmış araşdırmalar, əldə edilmiş mühüm nəticələrin təhlili əks olunmuşdur.

Monoqrafiyanın üçüncü fəslə tərkibində Zr saxlayan fenolat, alkoqolyat, karboksilat, β -diketonat, aminoketonat, salen və salfen liqandlı homogen katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi proseslərinə həsr olunmuşdur. İstifadə olunan liqandların və alüminium üzvi birləşmələrin tərkibindən, əvəzedicilərin elektronodonor və elektronoakseptor xassələrindən asılı olaraq, onların metal ətrafında yaratdığı elektron sıxlığının aktiv mərkəzlərin təbiətinə təsiri nəticəsində olefinlərin molekul kütlə paylanması və katalizatorların məhsuldarlığına təsirinə dair tədqiqatların nəticələri verilmişdir.

Monoqrafiyanın dördüncü fəslə sintez olunmuş amino- və iminofenollar əsasında heterogenləşdirilmiş, “calanmış” ion ma-

ye liqandlı sirkonium komplekslərinin sintezinə, onların birgə-katalizatorlar kimi müxtəlif alüminium üzvi birləşmələrlə qarşılıqlı təsirindən alınan kompleks katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi proseslərinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Etilenin oliqomerləşməsi prosesində alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasına müxtəlif amillərin – katalitik sistem komponentlərinin molyar nisbətinin, alüminium üzvi birləşməsinin növünün, etilenin təzyiqinin, reaksiya temperaturunun təsirinin nəticələrini əks etdirən məlumatlar verilmişdir. Bu fəsildə xüsusilə NKPI-də aparılan elmi tədqiqatlar daha geniş təqdim olunmuşdur.

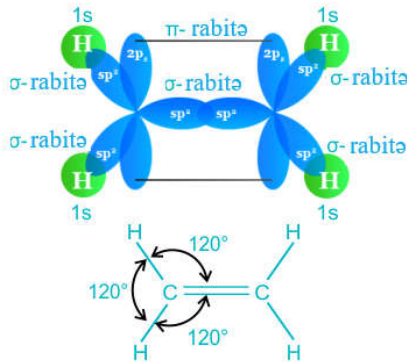
Monoqrafiya metalkompleks kataliz elmi istiqaməti üzrə elmi nəzəri və geniş praktiki əhəmiyyətli xüsusi töhvələri olan, uzun illər elm sahəsində yüksək fədakarlıq və elmi səmimiyyətlə birgə çalışan, bu istiqamətdə elmi məktəb yaradan görkəmli alimlər akademik Akif Əzizov və kimya elmləri doktoru Əkbər Xanmətovun əziz xatirəsinə həsr olunur.

I FƏSİL

OLEFİNLƏR, ONLARIN ƏSAS ALINMA ÜSULLARI, XASSƏLƏRİ VƏ TƏTBİQ SAHƏLƏRİ

Olefinlər molekulardakı ikiqat rəbitənin sayına və karbot-siklik fraqmentlərin olmasına görə alkenlər, dienlər, alenlər, tsikloalkenlər, tsikloalkadienlər, metilentsikloalkenlər olmaqla bir neçə sinfə bölünürlər. Olefin (oleum – yağ) termini ilk dəfə 1794 – cü ildə Holland kimyaçıları tərəfindən sulfat turşusu iştirakında etanolun dehidratlaşması ilə etilenin alınmasının kəşfi zamanı meydana çıxmışdır. Alınan etilenin xlor ilə reaksiyası zamanı yağlı məhsul – 1,2 dixlor etan əmələ gəldiyinə görə bu cür adlandırılmışdır.

Olefinlər (alkenlər), buten daxil olmaqla karbon zəncirinin quruluşuna görə xətti və şaxəli, ikiqat rəbitənin vəziyyətinə görə α -olefinlər (vinil) və “daxili olefinlər” (viniliden) olmaqla xarakterizə olunurlar. Xətti alfa olefinlər (XAO) düz zəncirli, alfa vəziyyətində iki qat rəbitə ilə xarakterizə olunan, C_nH_{2n} ümumi formuluna malik karbohidrogenlərdir. Alkenlərdə ikiqat rəbitə ilə birləşmiş iki karbon atomu sp^2 , digərləri isə sp^3 hibridləşmə halındadır (şəkil 1.1). İkiqat rəbitə ilə əlaqəli hər bir karbon atomu özünün üç sp^2 hibrid orbitalını digər üç atomla sigma rəbitəsi yaratmaq üçün istifadə edir.



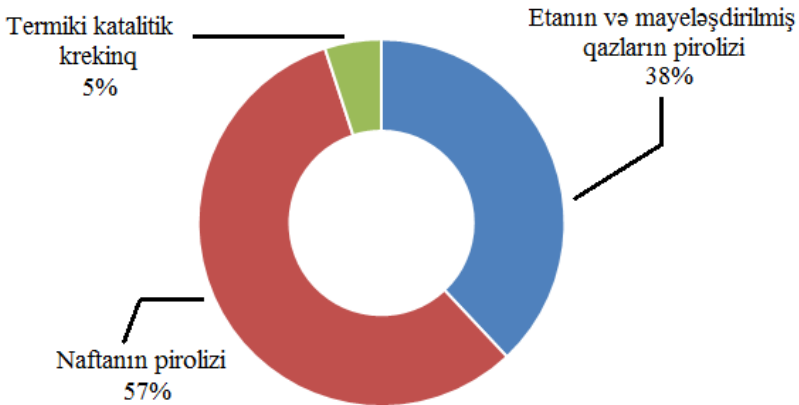
Şəkil 1.1. Etilen molekulunda σ və π rəbitələrinin əmələ gəlməsi.

İkiqat rabitə ilə əlaqəli karbon atomları arasındakı ikiqat rabitədən biri sıqma, digəri isə hibridləşməmiş π elektronların bir – birini yandan örtməsi ilə sıqma rabitəyə perpendikulyar yerləşən π – rabitəsidir.

Olefinlərə təbiətdə nadir hallarda rast gəlinir. Çox azsaylı təbii olefinlərdən biri dişi ev milçəkləri tərəfindən ifraz olunan feromonlar qrupuna aid olan cis-9-trikozendir.

1.1. Olefinlərin alınma üsulları

Etilen. Etilen dünya bazarında ən çox üstünlük təşkil edən olefinlərdən biri olub, onun alınmasının əsas sənaye üsulu neftin maye distillatlarının və aşağı molekullu doymuş karbohidrogenlərin pirolizidir. Dünya miqyasında etilenin 57%-i (şəkil 1.2) nafta və qazoylun, 38%-i isə etan və mayeləşdirilmiş qazların pirolizi ilə istehsal olunur.



Şəkil 1.2. Müxtəlif istehsal metodları ilə karbohidrogen xammalları əsasında etilenin alınması [1].

Nafta neftin katalitik krekinq və hidrokrekinq kimi emal proseslərindən əldə edilən maye fraksiyadır. Reaksiya borulu peçlərdə, 1023-1173 K temperaturda və 3 bar təzyiqdə aparılır. Etilen al-

maq üçün düz qovulma benzinindən istifadə olunarkən 30% çıxıma nail olmaq mümkündür və əlavə məhsul kimi pirokondensat alınır.

Termiki katalitik krekinq prosesində etilenin dehidrogenləşdirilməsi 1173 K temperaturda, 0.5 bar təzyiqdə nikel katalizatoru iştirakında aparılır. Proses zamanı 30-33% etilen və bir qədər aromatik karbohidrogenlər alınır.

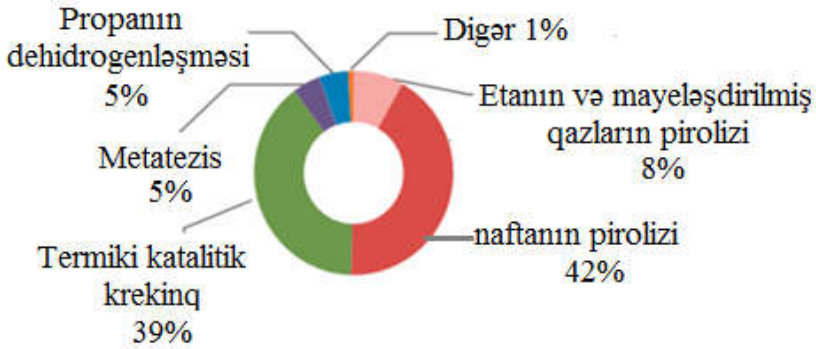
Azərbaycan respublikasında aşağı molekullu olefinlərin istehsalı üçün “EP-300” qurğusu 1989-cu ildə istifadəyə verilmişdir. İstismara verilən bu texnoloji qurğunun fəaliyyətə başlanması etilen, propilen, butilen-butadien fraksiyası, yüngül və ağır piroliz qətranı, propan kimi qiymətli kimyəvi məhsulların istehsalına səbəb olmuşdur. Yaradılan “EP-300” və “Polimir-120” texnoloji qurğuları əsasında 1994-cü ildə Etilen-Polietilen Zavodu yaradılmışdır. Zavod hazırda illik 100-120 min ton etilen, 90-100 min ton propilen istehsal etmək gücünə malikdir. Etilen-Polietilen Zavodunun “EP-300” qurğusunda aparılan yenidən qurma işləri nəticəsində illik istehsal həcmi etilen üçün 190 min tona, propilen üçün isə 187 min tona çatdırılıb [2].

Propilen. Propilen ənənəvi olaraq piroliz prosesləri zamanı yan məhsul kimi alınan, kimya sənayesində xüsusi əhəmiyyətə malik olefindir. Propilen krekinq və piroliz proseslərindən alınan əlavə yan məhsuldan başqa əsas məhsul kimi propanın dehidrogenləşməsindən [3], olefinlərin metasintezindən [4], metanoldan olefinlərin alınması kimi tətbiq tapmış üsullarla da alınır (şəkil 1.3).

Propanın dehidrogenləşdirilməsi termiki və katalitik üsulla həyata keçirilir. Termiki dehidrogenləşmə zamanı metan və etilenin alınması ilə əlaqədar olaraq propilenin çıxımı çox da yüksək olmur. Bu etilenin alınmasında C – C rabitəsinin qırılması üçün lazım olan enerjinin (261.9 kJ/mol), C – H rabitəsinin qırılması üçün görə lazım olan enerjiden (364.56 kJ/mol) az olması ilə əlaqədardır.

Propanın katalitik dehidrogenləşməsi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzərinə çökdürülmüş Cr_2O_3 iştirakında, 873 K temperaturda aparılır. Proses

zamanı propanın çevrilməsi 49-78%, propilenin selektivliyi isə 74-86% təşkil edir.



Şəkil 1.3. Karbohidrogen xammalları əsasında müxtəlif alınma üsulları ilə propilenin alınması [1,5].

Buten və butadien. C₄ olefinləri əsasən maye və buxar fazada katalitik krekinq prosesi zamanı alınır (şəkil 1.4). Ən çox yayılmış C₄ olefinləri butadien və butenlərdir. Buten-1 pirolizin C₄ fraksiyası, karbohidrogenlərin buxar fazada krekinqi, butanolun katalitik dehidratlaşması, etilenin dimerləşməsi, n-butanın dehidrogenləşməsi və propilenin metatezi daxil olmaqla müxtəlif proseslərlə alınır. Buxar fazada krekinq prosesi buten-1 istehsalı üçün ən çox yayılmış üsuldur. Bu prosesdə nafta və ya etan kimi karbohidrogenlər buxarın iştirakı ilə yüksək temperatura (1073-1173 K) qədər qızdırılır. Bu zaman krekinq nəticəsində buten-1 də daxil olmaqla daha kiçik molekul kütləli birləşmələr alınır. Butanolun dehidratlaşması katalizator iştirakında aparılır. Digər, nisbətən yeni bir üsul propilenin metatezidir. Bu prosesdə propilen etilenlə reaksiyaya daxil olaraq butenlər alınır. Alınan bu məhsul fraksiyalaşdırılaraq buten-1 ayrılır.

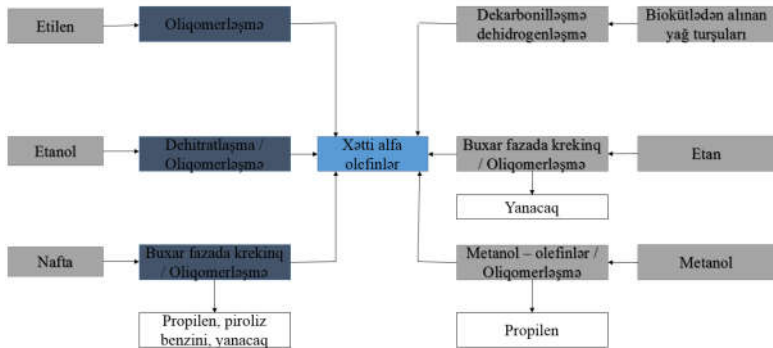
Butadien nafta və qazoyulun pirolizi zamanı əlavə məhsul kimi alınır. Bu zaman onun çıxımı nəzərə çarpan dərəcədə az olur. Ona görə də onun alınması üçün biomənşəli bir neçə marşrut təklif edilmişdir. Bu məqsədlə ən effektiv xammal bioetanol sayılır.



Şəkil 1.4. Karbohidrogen xammalları əsasında müxtəlif alınma üsulları ilə C₄ olefinlərin alınması [1,5].

İzobutilen. İzobutilen əsasən benzin istehsalının, neft məhsullarının, neft qazlarının katalitik və termiki krekinqinin və ya pirolizin butan-buten fraksiyasından ayrılması ilə alınır. Sadalanan bu üç prosədə buten fraksiyasının çıxımı müvafiq olaraq 2.9-9.8%, 1-2% və 4-5% (kütlə) təşkil edir. Buten fraksiyasından izobutilenin ayrılması otaq temperaturuna yaxın temperaturda 65%-li sulfat turşusu ilə ekstraksiya üsulu (A.M.Butlerov üsulu) vasitəsilə həyata keçirilir [6]. Propilenin alınmasında olduğu kimi izobutilen də sənaye miqyasında γ -Al₂O₃ üzərində çökdürülmüş Cr₂O₃ katalizatoru iştirakında oxşar proseslə butanı dehidrogenləşdirməklə alınır. Proses 823-893 K temperaturda, katalizatorun həm stasionar, həm də qaynar qatında aparılır. Bundan əlavə izobutileni buten-1 – in izomerləşdirilməsi və laboratoriya şəraitində asetonun aldol kondensləşməsi ilə almaq mümkündür.

Ali olefinlərin alınma üsulları. Əvvəllər sənayedə əsasən parafinlərin termiki krekinqi ilə alınan ali olefinləri hal-hazırda müxtəlif yollarla da almaq mümkündür. Dünya miqyasda XAO əsas hissəsi etilenin oliqomerləşməsi, Fişer-Tropsş sintezi və az miqdarda spirtlərin dehidratlaşmasından alınır. Bundan başqa XAO – ləri almaq üçün bərpa olunan enerji mənbələrindən də xammal kimi istifadə edilir (şəkil 1.5).



Şəkil 1.5. XAO – in sintezi üçün xammal mənbələri.

Qeyd etmək lazımdır ki, olefinlərin sənayedə müxtəlif alınma üsulları mövcuddur ki, bunlar da tətbiq olunan katalitik sistemlərdən, reaksiya şəraitindən (təzyiq, temperatur və s.) asılı olaraq əsasən aşağıdakı üsullara bölünürlər.

1. n-Parafinlərin yüksək temperaturda dehidrogenləşməsi;
2. Buxar fazada parafinlərin 823-923K – də, 0.7-28 bar təzyiqdə termiki krekinqi;
3. Yüksək temperaturda aşağıda göstərilən iki üsuldən biri ilə etilenin oliqomerləşməsi:

- Birinci üsuldə istifadə olunan proses iki mərhələdən ibarət olub, ilk mərhələdə 373-413 K temperaturda və 200-250 bar etilen təzyiqində AlR_3 iştirakında zəncirin uzanması, ikinci mərhələdə isə 533-583 K temperatur və 10-20 MPa etilen təzyiqində oliqomer zəncirin qırılması.

- İkinci üsul ilə olefinlərin alınması prosesi bir mərhələdən ibarət olub zəncirin uzanması və qırılması 463-493 K temperaturda və 230-250 bar təzyiqdə baş verir.

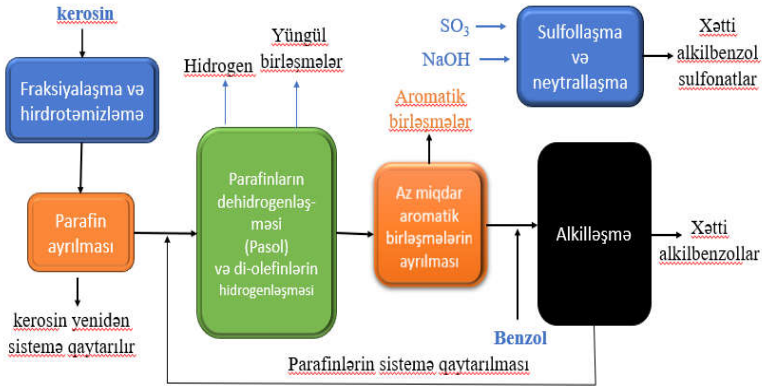
4. Etilenin aşağı temperaturda (303–393 K) müxtəlif keçid metal (Ti, Zr, Co, Cr və s.) tərkibli kompleks katalitik sistemlər iştirakında oliqomerləşməsi

5. İon mayelərindən həm katalizator, həm də həlledici kimi istifadə etməklə etilenin oliqomerləşməsi

6. Biokütlədən xammal kimi istifadə etməklə olefinlərin alınması

1.1.1. n-Parafinlərin yüksək temperaturda dehidrogenləşməsi

Uzun zəncirli n-parafinlərin (C_{10} - C_{13}) olefinlərə dehidrogenləşdirilməsi prosesi məişətdə yuyucu vasitələrin alınmasında geniş istifadə olunan, bioloji parçalana bilən səthi aktiv maddələrin sintezində istifadə olunan xətti alkilbenzol sulfonatların istehsalında ilk addımlardan biridir. Bu prosədə parafinlərin dehidrogenləşdirilməsi ilə alınan olefinlər benzolla alkiləşməyə məruz qalaraq xətti alkilbenzollar alınır. Sonrakı mərhələdə alınan xətti alkilbenzollar kükürd trioksidlə sulfonlaşdırılaraq xətti alkilbenzol sulfonatlardan alınır. Bu proses ilk dəfə 1968-ci ildə UOP şirkəti (“Universal Oil Products”, ABŞ) tərəfindən kommersiyalaşdırılıb [7] və prosesin ümumi sxemi şəkil 1.6 - da göstərilmişdir.

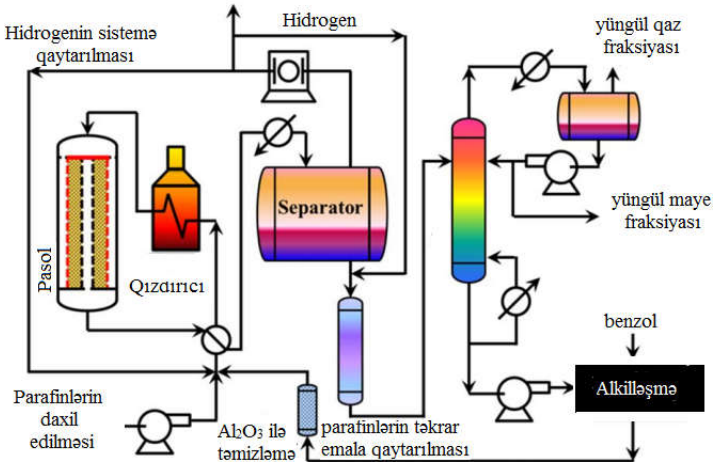


Şəkil 1.6. UOP prosesinin ümumi sxemi.

Göründüyü kimi prosesin sxemi kerosinin fraksiyalaşdırılması, kükürlü birləşmələrdən təmizlənməsi üçün hidrotəmizlənməsi, n-parafinlərin i-parafinlərdən ayrılması, n-parafinlərin

olefinlərə dehidrogenləşdirilməsi, alınan di-olefinlərin hidrogenləşdirilməsi, aromatik birləşmələrin kənarlaşdırılması, xətti olefinlərin benzol ilə alkiləşməsi və onları sulfollaşdırmaqla alkilbenzol sulfonatların alınması mərhələlərini əhatə edir. Hazırda lisenziya almış 40 – dan çox xətti alkil benzol/xətti alkil benzol sulfonatlar zavodu UOP texnologiyası ilə 3,6 milyon tonluq tələbatın 80%-dən çoxunu ödəyir [8,9]. UOP texnologiyasında əsas mərhələ parafinlərin olefinə çevrilmə prosesidir (“Pasol”). Bu mərhələdə parafinlərin olefinlərə selektiv dehidrogenləşməsi yüksək aktivlik, selektivlik və stabilliklə fərqlənən Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 əsaslı katalizatorlar iştirakında həyata keçirilir. Xətti alkil benzollara olan illik tələbatın 3% artması bu prosesin davamlı inkişafına, təkmilləşdirməsinə və daha çox məhsuldar katalizatorların seçilməsi istiqamətində tədqiqatların aparılmasına səbəb olmuşdur [7,10,11].

1960-cı illərdə UOP tərəfindən kommersiyalaşdırılan “Pasol” prosesinin yaradılması, əvvəllər şaxəli alkilbenzol sulfonatlar əsasında sintetik yuyucu vasitələrin xətti alkilbenzol sulfonatlarla əvəz olunmasını təmin etdi. Məlum olmuşdur ki, son 30 ildə bütün yeni xətti alkilbenzol və sulfonat zavodları “Universal Oil Products”ın “Pasol” dehidrogenləşdirmə texnologiyasından istifadə edir [7]. Bu prosesin sxemi şəkil 1.7-də verilmişdir.



Şəkil 1.7. “Pasol” prosesin sxemi.

Praktiki olaraq dehidrogenləşmə termodinamikasına və istifadə olunan katalizatorlara görə reaktorda iş şəraiti aşağıdakı kimidir:

- Temperatur (T): Katalizatoradan asılı olaraq dehidrogenləşmə prosesində 11-12% çevrilməyə nail olmaq üçün reaktorun girişindəki temperaturu adətən 743–763 K saxlamaq lazımdır. Temperaturun çox yüksək olması daha çox izoparafinlər, naftenlər, aromatik və yüngül karohidrogenlərin alınması ilə nəticələnir.

- Təzyiq (P): Reaktor yüksək təzyiqdə, yəni təzyiqin 1-2 bar intervalında işləyir. Koklaşmanın qarşısını almaq üçün prosesin ilkin mərhələlərində (yəni daha yeni götürülmüş katalizator üzərində) daha yüksək təzyiqdən istifadə olunur. Katalizator istifadə olunduqca parafinlərin çevrilməsini və olefinlərin selektivliyini saxlamaq üçün reaktor termodinamik olaraq dehidrogenləşmə tarazlığına üstünlük verən nisbətən aşağı təzyiqdə işləyir.

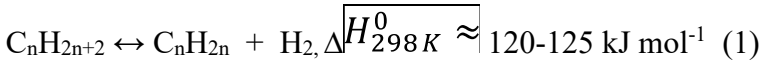
- Hidrogen/parafinlərin mol nisbəti (m): “m” in adiabatik dehidrogenləşməyə təsiri izotermik dehidrogenləşmədən xeyli azdır. Onun qiyməti 5-dən kiçik olduqda, uzun zəncirli n-parafinlərin çevrilməsi onun artması ilə azalır. Lakin “m”- in daha yüksək qiymətlərində (5-8) uzun zəncirli n-parafinlərin çevrilməsi çox çətinləşir ki, bu da hidrogen qazının yaxşı istilik keçiriciliyi ilə bağlıdır. Qeyd olunan yuxarı qiymətlərdə reaktorda istilik miqdarının artmasına səbəb olur ki, bu da öz növbəsində giriş və çıxış arasındakı temperatur fərqi azaldır. Bu, parafinlərin çevrilməsini nisbətən asanlaşdırır və “m” artması ilə meydana çıxan aşağı parsial təzyiq çevrilmə üzrə mövcüd mənfi effekti kompensasiya edir.

Proses zamanı katalizatorun tədricən deaktivləşməsi (əsasən koklaşma yolu ilə) baş verdiyindən parafinlərin çevrilməsini (adətən 11-12%) və xətti alkil benzolların çıxımını arzu olunan səviyyədə saxlamaq üçün reaksiyanın girişdəki temperaturunu tədricən artırmaq lazımdır. Reaksiyanın təzyiqi, H_2 /parafinlərin mol nisbəti adiabatik dehidrogenləşməyə temperaturdan daha az təsir göstərir və onlar adətən eyni səviyyədə saxlanılır yaxud məqsədyönlü şəkildə cüzi dərəcədə dəyişdirilir. Parafinlərin dehidrogenləşməsi üçün işlənib hazırlanmış 3 müxtəlif katalitik sistemin işçi parametrləri cədvəl 1.1 – də verilmişdir [10,12].

**Uzun zəncirli n-parafinlərin dehidrogenləşməsi üçün
mövcüd katalizatorlar**

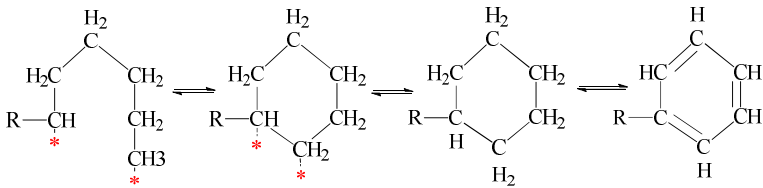
Katalizatorlar	Pt-Sn-K/Al ₂ O ₃	Pt-Sn-K-Mg/Al ₂ O ₃	Pt-Sn-Na-Co/Al ₂ O ₃
Tətbiq edildiyi il	1997	2008	2012
Temperatur, K	751-754	751-763	749-755
Təzyiq, bar	1.5	1.5	1.4
H ₂ /parafin mol nisbəti	5.4	5.3	5.1
Xətti alkil benzol (ton)	17137	21822	44828
Xətti alkil benzol (ton/gün)	295.5	303.1	320.2
Ağır alkil benzollar (ton)	1509	2020	994
Ağır alkil benzollar (ton/gün)	26	28.1	7.1
Xətti və ağır alkil benzollar (ton/gün)	321.5	331.2	327.3
Sərf olunan katalizator kq / t xətti alkil benzol	0.118	0.093	0.046
Çevrilmə (%)	10.8	10.9	11.8
Selektivlik (%)	95	94	96

Uzun zəncirli n-parafinlərin (n-C₁₀–C₁₃) alifatik doymamış karbohidrogenlərə dehidrogenləşməsi bütün parafinlər üçün eyni olan endotermiki və dönən reaksiya tipindədir [8,13,14].

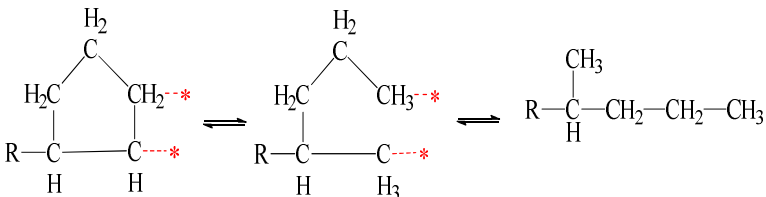


Yuxarıda qeyd olunduğu kimi katalizatorun tərkibindən asılı olaraq dehidrogenləşmə prosesində 11-12% çevrilmə ilə 95% olefinlərin alınmasına nail olmaq olur. Prosesdə XAO ilə yanaşı aşağı molekullu karbohidrogenlər, izoolefinlər, tsikloolefinlər, alkil aromatik birləşmələr və s. alınır. Uzun zəncirli n-parafinlərin dehidrogenləş-dirilməsi üçün mümkün olan reaksiyalar aşağıdakılardan ibarətdir:

II. Dehidrotsikilləşmə və izomerləşmə: karbon zəncirinin uzunluğu 4-5 karbon atomundan ibarət olan n-parafinlərdə və iki karbon atomu Pt mərkəzlərdə adsorbsiya edildikdə, onlar dehidrosikilləşmə yolu ilə 5 və ya 6 üzvlü tsikloparafinlərə çevrilə bilər. Alınan tsikloparafinlər əlavə olaraq dehidrogenləşmə yolu ilə müvafiq aromatik karbohidrogenlərə çevrilə bilər.

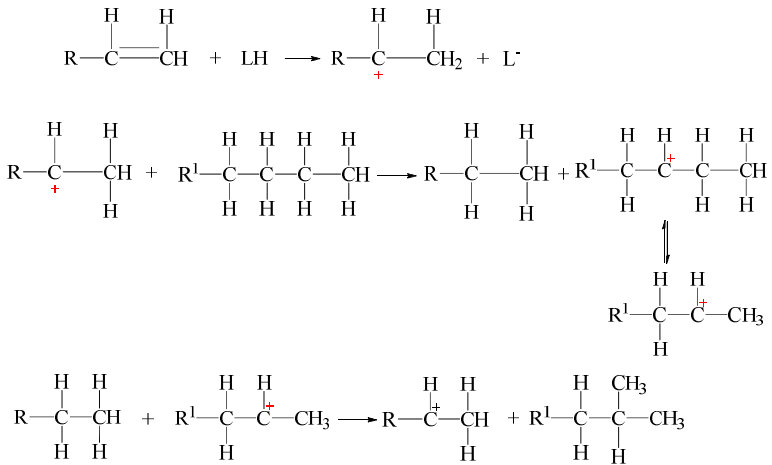


Bundan əlavə tsikloparafinlər müvafiq izoparafinlərə hidroiomerləşdirilə və onlar da izoolefinlərə dehidrogenləşdirilə bilər.



İzomerləşmə prosesi katalizatorun turşu mərkəzlərinin karbonium ionunun əmələ gəlməsi ilə baş verir.

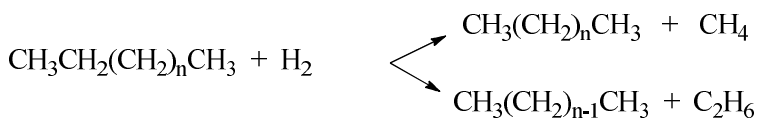
İzomerləşmə, həmçinin karbonium ion yollarını izləyən katalizatorun turşu sahələri ilə kataliz edilə bilər. Parafinlərin izomerləşməsi olefinlərdən daha çətin baş verir. Buna görə də onların izomerləşməsi üçün güclü turşu katalizatorlara ehtiyac duyulur. Olefinlər karbonium ionlarını əmələ gətirməyə meyilli olduğuna görə hidrid keçidi hesabına parafinlərin izomerləşməsini gücləndirir.



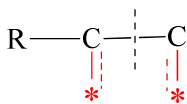
III. Krekinq: Krekinq prosesi termiki və katalitik olmaqla iki yerə bölünür. Termiki krekinq zamanı yüksək temperaturda uzun zəncirli n-parafinlər daha kiçik molekuldu parafinlərə və olefinlərə parçalanır.



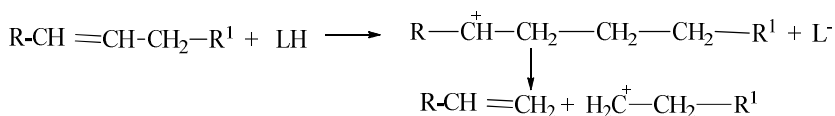
Katalitik krekinq istifadə olunan katalizatorun Pt mərkəzlərində hidrokrekinq/hidrogenoliz yolu ilə C-C rabitəsinin qırılması hesabına aşağı molekuldu karbohidrogenlərə (metan və etan) və daha kiçik molekuldu parafinlərə parçalanır.



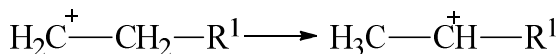
Müvafiq mexanizmin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, Pt mərkəzlərdə adsorbsiya edilmiş qonşu karbonların C-H rabitələri dehidrogenləşməni həyata keçirmək üçün əvvəlcə parçalanır və daha sonra Pt mərkəzlərdə çoxsaylı C-Pt əlaqələri yaratmaq üçün eyni sahələrində dərin dehidrogenləşmə aparılır. Katalitik mərkəzlərdə çox sayda əlaqələrin yaranması C-C rabitəsini zəiflədir və nəticədə onun parçalanmasına səbəb olur.



Həmçinin katalitik krekinq prosesi katalizatorun turşu mərkəzləri hesabına da aparıla bilər. Bu zaman β -qırılma ilə daha kiçik, birli karbonium ionları və olefinlərin əmələ gəlməsinə səbəb olan karbonium ionlarının əmələ gəlməsi asanlaşır.



Alınan birli karbonium ionları stabil deyil və ikili karbonium ionlarına çevrilməyə meyllidirlər. Bunlar da yenidən olefinlərə və daha kiçik karbonium ionlarına parçalana bilər. Yuxarıda da göstərildiyi kimi, kiçik karbonium ionları uzun zəncirli n-parafinlərlə reaksiyaya girərək aşağı molekullu parafinlər və daha böyük karbonium ionları əmələ gətirə və da daha sonra krekinqə məruz qala bilər.



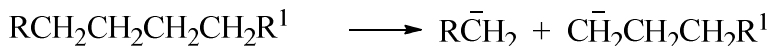
1.1.1.1. Dehidrogenləşmə prosesi üçün katalizatorlar

Dehidrogenləşmə prosesində reaksiyasının sürətini artırmaqla və əlavə reaksiyaları idarə etməklə ali olefinlərin seçiciliyinə imkan verən dehidrogenləşmə katalizatorunun istifadəsi uzun zəncirli n-parafinlərin dehidrogenləşməsi üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Kommersiya məqsədli prosədə dehidrogenləşmə katalizatorunun daşıyıcısı kimi Pt əsaslı alüminium oksid katalizatorundan istifadə edilir.

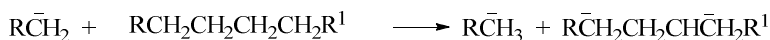
Kommersiya məqsədilə DeH-3t adlı ilk dehidrogenləşmə katalizatoru 1960-cı illərin ortalarından istifadəyə verilmişdir [8]. 1969-cu ildən "Pasol" prosesində işlənilib hazırlanmış DeH-4t adlı katalizator tətbiq tapmışdır [10]. Lakin çox keçmədən (1971) onu tərkibində 0,375 küt % Pt olan DeH-5t adlı yeni nəsil katalizatoru əvəz etdi. Daha sonra, 1983-cü ildən 0,41 küt % Pt olan DeH-7t katalizatoru istifadəyə verilmişdir [8,10]. Bu katalizator iştirakında uzun zəncirli n-parafinlərin çevrilməsinin 9 küt % - dən 12-13 küt % - ə kimi artırılmasına nail olunmuşdur. DeH-7t katalizatoru iştirakında aparılan prosədə monoolefinin selektivliyi DeH-5t katalizatoru ilə demək olar ki eyni idi. Lakin DeH-7t katalizatorunun istismar müddəti DeH-5t katalizatorundan təxminən 1,75 dəfə yüksək idi. 1990-cı ildə "DeFinet" və "Detalt" texnologiyasının işə salınması ilə daha yüksək seçiciliyə malik DeH-9t katalizatoru kommersiyalaşdırıldı [10]. DeH-9t üzərində monoolefin seçiciliyi DeH-7t katalizatoru ilə müqayisədə 4%, xətti alkil benzol istehsalı isə təxminən 3% artmışdır. 2001-ci ildə ən yeni DeH201t katalizatoru işlənilib hazırlanmışdır ki, bu da DeH seriyalı katalizatorlarla müqayisədə daha artıq miqdarda uzun zəncirli n-parafinlərin çevrilməsinə imkan verirdi. Uzun zəncirli n-parafinlərin dehidrogenləşməsi üçün istifadə olunan katalizatorların təkmilləşdirilməsi istiqamətində aparılan tədqiqatlar onların çevrilmə dərəcəsinin, xətti alkil benzolların çıxımının, katalizatorun məhsuldarlığının və prosesinin digər parametrlərinin yaxşılaşdırılmasına səbəb olmuşdur.

1.1.2. Buxar fazada parafinlərin termiki krekinqi

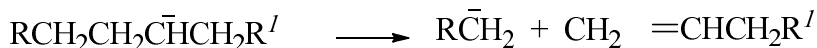
Məlum olduğu kimi ali alfa olefinləri normal parafinlərin 823-923 K temperaturda, termiki krekinqi ilə almaq mümkündür. Bu prosədə reaksiyanın başlanması (zəncirin başlanğıcı) əsasən C-C rabitəsinin qırılması ilə baş verir.



Prosesin davamı yaranan radikalların ilkin karbohidrogenin molekulları ilə qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar olaraq həyata keçirilir.



Əmələ gələn radikalın ikinci karbon atomunda qoşalaşmamış elektronlar hesabına betta parçalanması baş verir.



Normal parafinlərin termiki krekinqi zamanı yüngül parafinlər və uzun zəncirli olefinlərin əmələ gəlmə ehtimalı yüksəkdir. Termiki krekinq zamanı prosesin aparılma şəraitində xırda dəyişikliklər zəncirin qırılma yerinin dəyişməsinə və müvafiq olaraq reaksiya məhsulunun tərkibinin dəyişməsinə səbəb ola bilər. Xüsusilə, temperaturun və ya təzyiğin artması qırılma nöqtəsinin parafin molekulunun mərkəzinə doğru sürüşməsinə səbəb olur.

Sənayedə buxar fazada parafinlərin termiki krekinqi boruvari sobalarda, atmosfer təzyiqində, 823-893 K temperaturda, buxar mühitində və 0,5-5 saniyə kontakt müddətində aparılır. Reaksiya zonasına parafinlə birlikdə onun çəkisinin 10% - ə qədərində su buxarı daxil edilir. Çox vaxt proses təzyiq altında aparılır [15]. Termiki krekinq məhsulları tərkibində çevrilməmiş parafin, krekinq qazları və koks olan maye fraksiyalardır. Bu şəraitdə, 20-25% - ə kimi C₄ - ə qədər olan qazlar o, cümlə-

dən 39.8% etilen və 18.7% propilen alınır. Proses zamanı alınan karbohidrogen fraksiyasının paylanması aşağıdakı kimidir: qaynama temperaturu 328-413 K olan fraksiya – 20%, 413-453 K – 15%, 453-513 K – 13%, 513-593 K – 14%. Bütün fraksiyalarda α -olefinlərin miqdarı 69.8 %-dən çox deyildir. Məqsədli məhsullar yüksək saflıq dərəcəsinə malik deyil və proses zamanı əlavə reaksiya məhsulları alınır. Məlumdur ki, dienlərin və tsikloparafirlərin miqdarı parafirlərin çevrilməsinin yüksəlməsi ilə artır. Parafirlərin krekinqi zamanı arzuolunmaz proses koksun əmələ gəlməsidir. Qeyd edilmişdir ki, parafin buxarı reaksiya zonasında uzun müddət qaldıqda hisin əmələ gəlməsi çoxalır. Kontakt müddətinin azaldılması proses zamanı alınan yan məhsulların əmələ gəlməsinin azaltması ilə nəticələnir.

Ədəbiyyat mənbəyində [16] müəyyən edilmiş optimal şəraitdə neft emalı zavodundan alınan parafinin (C_{23} – C_{34}) termiki krekinqi haqqında məlumat verilmişdir. Prosesin temperaturu 833 K, təzyiq 0.4 bar və buxar/parafin nisbəti=1,56 mol təşkil etmişdir. Proses zamanı alınan qaz və maye karbohidrogenlərin miqdarı müvafiq olaraq 25% və 28% təşkil etmişdir. Termiki krekinq nəticəsində alınan maye fraksiyasının 88% olefin, 5.8% maye parafinlər və 6.2 % aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olmuşdur. Olefin fraksiyasının tərkibində alfa olefinlərin miqdarı 73% təşkil etmişdir. Göründüyü kimi 28 % maye məhsulun alınmasında 25% qazın alınması bir qədər çoxdur.

Ədəbiyyat mənbəyində [17] erimə temperaturu 326-330 K olan parafirlərin olefinlərə 776 K - də termiki krekinqi barədə məlumat verilmişdir. Göstərilmişdir ki, proses zamanı, göstərilən şəraitdə çevrilmə nəticəsində alınan qaz və maye məhsulun miqdarı müvafiq olaraq 9% və 89% təşkil etmişdir. Maye məhsulun tərkibi 69% alfa olefinlər, 10,4% parafinlər, 1% benzol, toluol, ksilollar və 20,1% digər maddələrdən ibarət olmuşdur.

Aparılmış digər tədqiqatlarda yüksək keyfiyyətli alfa olefinləri almaq və parafin krekinq sobasında koksü azaltmaq üçün parafin buxarlanmadan öncə ağır fraksiyaların kənarlaşdırılması və onların yenidən krekinqi üçün yeni krekinq texnolo-

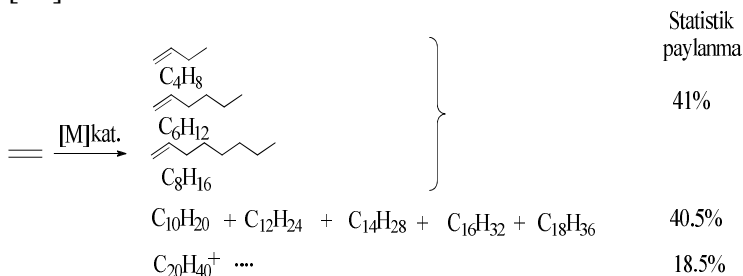
giyası təklif edilmişdir. Bu texnologiya üzrə olefinlərin alınması üçün təklif edilmiş optimal şərait: 327-329 K əriyən parafin fraksiyasından istifadə etməklə buxarlanmadan öncə ağır fraksiyanın kənarlaşdırılması ilə 873 K temperaturda, karbohidrogenlərin aşağı parsial təzyiqində, 2 saat kontakt müddətində, buxar/parafin nisbəti 15% olduqda tərkibində 87.8% alfa olefin olan 96.6% olefin fraksiyası alınmışdır. [18].

Metalkompleks katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi ilə müqayisədə yuxarıda ədəbiyyat mənbələrinin araşdırılmasından görüldüyü kimi termiki krekinq ilə alınan alfa olefinlərin keyfiyyəti nisbətən aşağı olur və bu proseslər nəticəsində XAO olan geniş tələbatı ödəmək çətinidir.

1.1.3. Etilenin oliqomerləşməsi ilə olefinlərin alınması

Olefinlərin oliqomerləşmə yolu ilə alınması ilk dəfə A.M.Butlerov tərəfindən onların sulfat turşusu iştirakı ilə dimerləşməsi ilə həyata keçirilməsinə baxmayaraq, bu proses 1952 – ci ildə K.Tsiqlerin ixtirasına kimi praktikada geniş istifadə olunmamışdır. Adətən etilenin oliqomerləşməsi prosesi qeyd edildiyi kimi selektiv və statistik olaraq xarakterizə olunur. Etilenin selektiv oliqomerləşməsi – dimerləşməsi, trimerləşməsi və tetramerləşməsi yolu ilə müvafiq olaraq buten, heksen və okten alınır. Bununla yanaşı etilenin selektiv oliqomerləşməsi zamanı olefinlərin dar fraksiyalarını da almaq mümkündür. Ümumiyyətlə oliqomerləşmə prosesində istifadə olunan katalitik sistemlərin tərkibindən, reaksiyanın aparılma şəraitindən (temperatur, təzyiq, katalitik sistemin komponentlərinin mol nisbətləri və s.) asılı olaraq karbon atomlarının sayı 2 – dən 30 – a kimi olan müxtəlif olefinlər almaq mümkündür. Bu zaman alınan olefinlərin molekul kütlə paylanması

adətən 41% C₄-C₈, 40.5% C₁₀-C₂₀ və 18.5% C₂₀₊ intervalında olur [19].

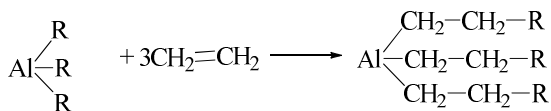


Etilenin oliqomerləşməsi ilə olefinlərin alınması prosesini trietilalüminium iştirakında yüksək temperaturda, keçid metal tərkibli kompleks katalitik sistemlər iştirakında mülayim şəraitdə (aşağı temperatur və təzyiq) aparmaqla yanaşı son zamanlar tətbiq olunan ion mayeləri iştirakında aparmaq da mümkündür.

1.1.3.1. Etilenin yüksək temperaturda oliqomerləşməsi

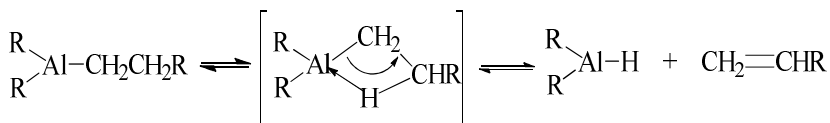
Etilenin yüksək temperaturda, trietilalüminium iştirakında etilenin oliqomerləşməsi yolu ilə XAO alınması 1949 – cu ildə K.Tsiqler tərəfindən kəşf edilmişdir. Proses kifayət qədər sərt şəraitdə - yüksək temperatur və təzyiqdə baş verən bir neçə reaksiyaya əsaslanır [20]:

1. Olefinin Al-C rəbitəsi ilə trialkil alüminiuma birləşməsi:

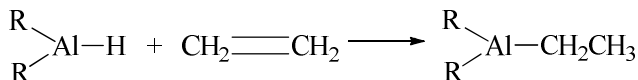


Bu prosesin bir neçə dəfə təkrarlanması və bir neçə etilen molekulunun Al-C rəbitəsinə daxil olması nəticəsində zəncirin uzanması baş verir.

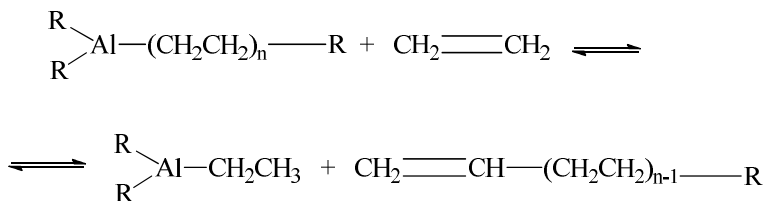
2. “Böyüən” trietilalüminium molekulunun termiki destruksiyası:



Nəticədə sərbəst α -olefin və dialkilalüminium hidrid əmələ gəlir. Alınan dialkilalüminium hidrid etilen molekulunu asanlıqla özünə birləşdirir:

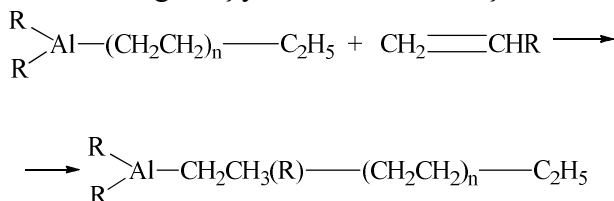


α -Olefinlərin alkil alüminiumdan alınmasının digər bir yolu – sıxışdırılıb çıxarma reaksiyasıdır:

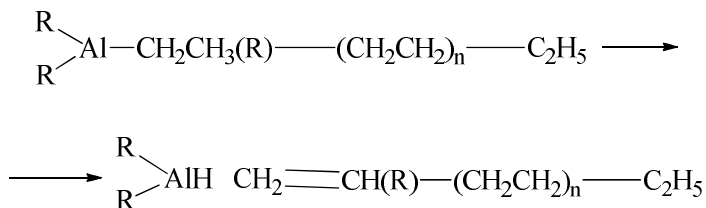


Göründüyü kimi proses iki mərhələdən ibarətdir. Birinci mərhələdə AlR_3 zəncirin əmələ gəlməsi və uzanması 373-413 K temperaturda, etilenin 80 bar az olmayan təzyiqində baş verir.

Əmələ gələn yüksək trialkillərdə α -olefinlərin kənarlaşdırılması termiki və katalitik olmaqla iki üsul ilə həyata keçirilə bilər. Praktikada əsasən termiki üsuldan istifadə olunur. Termiki üsul ilə oliqomerləşmə trietilalüminium iştirakı ilə aparıldıqda həmişə əsas reaksiya etilenin dialkil əvəzli qeyri-simmetrik birləşməsinin əmələ gəlməsinə səbəb olan reaksiya ilə müşayiət olunur. Buna səbəb odur ki, zəncirin uzanma reaksiyasında təkcə etilen yox, sistemdə olan və proses zamanı əmələ gəlmiş yüksək olefinlər də iştirak edir:



Şaxəli quruluşlu alüminium alkillər olduqca qeyri stabil olub və olduqca böyük sürətlə parçalanırlar:



Göründüyü kimi etilenin yüksək temperaturda oliqomerləşməsi zamanı monomer kimi etilen ilə yanaşı, mühitdə olan, proses zamanı əmələ gələn olefinlərdə iştirak etdiyindən tərkibində müxtəlif fraqmentlər saxlayan geniş molekul kütləsinə malik oliqomer fraksiyası alınır. Bu prosesdə alınan oliqomer məhsulun molekul kütləsini tənzimləmək çətin olur. Digər tərəfdən prosesin yüksək temperaturda aparılması həm enerji sərfi, həm də təhlükəsizlik baxımından əlvərişli deyildir.

1.1.3.2. Etilenin metalkompleks katalitik sistemlər iştirakında oliqomerləşməsi

Parafinlərin buxar fazada termiki krekinqi [20], Fişer-Trops şintezi [21-23] və yüksək temperaturda dehidrogenləşməsi [23-26] ilə müqayisədə metalkompleks katalitik sistemlər etilenin oliqomerləşməsi prosesini “yumşaq” şəraitdə aparmağa və XAO yüksək selektivliklə almağa imkan verir. Etilenin oliqomerləşməsi üçün tərkibində müxtəlif keçid metalları, o cümlədən Ni, Cr, Co, Zr, Fe, Ti saxlayan [27-31] katalitik sistemlər mövcüddür. Bu metalların tərkibində N-, O- saxlayan müxtəlif birləşmələr ilə kompleksləri (karboksilatlar, fenolyatlar, fenoksimin, piriidin, amin və s.) etilenin oliqomerləşməsi üçün effektiv katalitik sistem hesab edilir. Monoqrafıyanın birinci fəslində etilenin oliqomerləşməsi prosesində selektivlik göstərən, tərkibində Ti, Fe və Co saxlayan kompleks katalitik sistemlər haqqında məlumat verilmişdir. Etilenin selektiv trimerləşməsində xüsusi əhə-

miyyət kəsb edən xrom əsasında katalitik sistemlər haqqında məlumat isə II fəsildə əks olunmuşdur. Oliqomerləşmə prosesində geniş molekul kütlə paylanmasına malik homogen və heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri isə müvafiq olaraq III və IV fəsillərdə ümumiləşdirilmişdir.

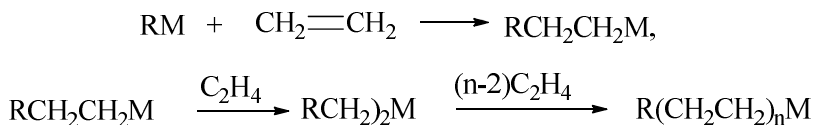
Etilenin keçid metalkompleks katalizatorların iştirakında oliqomerləşməsi yolu ilə ali xətti α – olefinlərin alınması mühüm sənaye proseslərindən biridir. Bu üsulun üstünlüyü oliqomerləşmənin müəyyən mərhələsində alınan məhsulun molekul kütlə paylanmasına nəzarət etməyin mümkün olmasıdır ki, bu da öz növbəsində bazarın ümumi tələblərinə asan uyğunlaşmağa yardım edir.

Etilenin oliqomerləşmə prosesində istifadə olunan homogen metalkompleks katalizatorlar yüksək aktivliyə və selektivliyə malik olmaqla yanaşı, katalizatoru reaksiya məhsulundan ayırmaq və reaksiya məhsulunu katalizator qalıqlarından təmizləmək və katalizatoru prosesdə təkrar istifadə etməyin mümkün olmaması kimi çatışmazlıqlarla səciyyələnir. Göstərilmiş çatışmazlıqları aradan qaldırmaq üçün son zamanlar müxtəlif daşıyıcılardan istifadə etməklə keçid metalkompleks katalizatorların heterogenləşdirilməsi istiqamətində də tədqiqatlar aparılır.

Etilenin oliqomerləşməsi prosesində bu istiqamətin tətbiqi K.Tsiqler və G. Nattanının apardığı elmi tədqiqat işləri ilə bağlıdır. K.Tsiqlerin ən mühüm xidməti onun litium üzvi birləşmələrinin sintezinə başlaması olmuşdur. O, bu birləşmələrin bir çox reaksiyaların həyata keçirilməsində son dərəcə əhəmiyyətli olduğunu sübut etmişdir. İkiqat rəbitəyə metal üzvi birləşmənin daxil edilməsi reaksiyası ilk dəfə 1924-cü ildə stilbenin fenilzopropil litium ilə qarşılıqlı təsiri reaksiyasından nümunə kimi istifadə etməklə sınaqdan keçirilmişdir. Litium alkil birləşmələrinin istehsalından əvvəl də bu maddə qələvi metal üzvi birləşməsinin asanlıqla əldə edilə bilən prototipi idi.

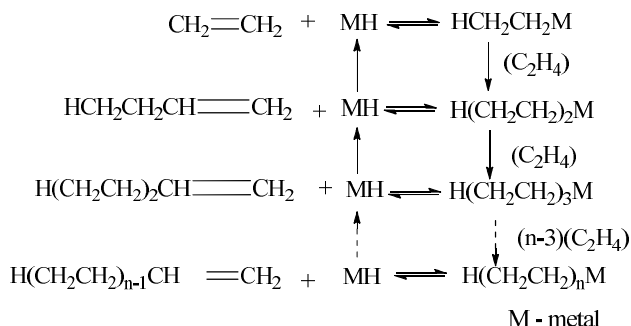
1930-cu ildə K.Tsiqler və X.Kolonius litium metalı ilə halogenalkil birləşmələri arasındakı reaksiyanın Qrinyar reaksiyalarına bənzədiyini və bu zaman litium alkillərin əldə olunduğunu aşkar etdilər. Sonrakı eksperimentlər göstərdi ki, litiumalkillər, digər I qrup metal üzvi birləşmələri kimi, maqnezium üzvi birləşmələrdən daha aktiv-

dir. Eyni zamanda, onlar natrium və ya kalium kimi birləşmələrdən daha az mürəkkəb və təhlükəlidir. Bu nəticələrə əsaslanaraq kimyaçılar üzvi sintezdə litium alkil birləşmələrinə üstünlük verməyə başladılar. Bu tədqiqatların ardınca, 1949-cu ildə K.Tsiqler etilenin litium alkil, daha sonra isə digər metal alkillərlə (berilium və alüminiumalkillərlə) reaksiyaya girmə qabiliyyətini aşkar etdi. Bu reaksiyalar K. Tsilqer tərəfindən müəyyən edildiyi kimi aşağıdakı sxem üzrə baş verir və nəticədə digər funksional qruplarla asanlıqla əvəz oluna bilən düz zəncirli alifatik birləşmələr alınır. Reaksiya yüksək təzyiqlə (təxminən 100 atm) və 303-373 K temperaturda baş verir.



1949-cu ildə tədqiqatçılar tərəfindən litiumalkillərin olefin və litium hidridinə termiki parçalanması müəyyən edildi. Onlar bu reaksiyaların istilik effektinin kifayət qədər kiçik olduğunu göstərdilər. Buna görə, hidridin olefinə (təzyiqlə) birləşməsi asanlıqla həyata keçirilməli idi.

K.Tsiqler 1952-ci ildə metal hidridi MH şəklində təsvir edərək, litiumalkillərin etilenlə qarşılıqlı təsiri ilə bağlı analogi bir yanaşma aparmış metal hidridinin katalizator kimi fəaliyyət göstərərək etilenin ali olefinlərə polimerləşməsinə dair təsadüfən bir sxem təqdim etdi.



Belə bir kataliz prosesinin aşkar edilməsi metalüzvi sintezin inkişafında dönüş nöqtəsi oldu. Əslində, litium hidrid iştirakında kataliz tam həyata keçmədi, lakin litiumalüminiumhidrid və ya alüminium hidrid iştirakında kataliz daha yaxşı baş verdiyi müəyyən edildi. Nəticədə, Tsiqler 1950-ci illərin əvvəllərindən etibarən alüminium üzvi birləşmələrin (AÜB) öyrənilməsinə üstünlük verdi.

Onun tərəfindən uzun müddət və ətraflı şəkildə tədqiq edilən əsas reaksiya olefinlərin trietilalüminium iştirakında oliqomerləşməsi olmuşdur (373 K və 100 atm). Belə ki, aparılmış tədqiqatlar əsasında etilenə trietilalüminiumla təsir edərək, özündə 100-ə qədər etilen vahidi ehtiva edən yüksək alüminiumalkil tərkiblər əldə etməyə müvəffəq olmuşdur. Lakin, proses zamanı daha yüksək molekulyar çəkili polietilenin əldə edilməsinə imkan verməyən bir proses baş verirdi. 1952-ci ildə K.Tsiqlərə təcrübələrində kömək edən bir tələbə təsadüfən faydalı bir kəşf etdi. Reaksiya məhsulunda uzun zəncirli polimerlə yanaşı etilenin dimeri olan butenin olması müəyyən edildi. Məlum oldu ki, bu əvvəlki hidrogenləşmə təcrübəsində reaktora daxil edilmiş kolloid nikelin qalıq izləri ilə əlaqədardır. Elmi araşdırmalar nəticəsində zəncirin böyümə prosesini keçid metallarının katalitik miqdarını əlavə edərək, tənzimləmək imkanı olduğu müəyyən edildi. K.Tsiqlərin tədqiqat qrupu, dövrü cədvəldəki elementlərin sistematik analizinə başlayaraq, bu effekti yarada biləcək tərkibləri axtarmağa başladılar. Nəhayət 1953-cü ildə reaktorda "böyük bir ağ keks", (onun özü tərəfindən belə təsvir edilmiş) ağ polietilen aşkarlandı [32]. K.Tsiqlər tərəfindən metal-kompleks katalitik sistemlər iştirakında yüksək sıxlıqlı polietilen almaq üçün tədqiqat apardığı tarixi qurğunun şəkli aşağıda verilmişdir (şəkil 1.8).



Şəkil 1.8. K.Tsiqlerin metalkompleks kataliz üzrə tədqiqat apardığı qurğu.

1953-1954-cü illərdə alimlər etilenin polimerləşməsi üçün trietilalüminium ilə kompleks halında istifadə olunan müxtəlif keçid metalları araşdırmışlar [33]. Bu katalizatorlar, yüksək molekulyar kütləsinə malik ($M > 30000$) polietilen istehsal etməyə imkan verirdi və qeyd etmək vacibdir ki, proses nisbətən aşağı təzyiqlərdə həyata keçirilirdi. Daha sonra aparılan elmi tədqiqat işləri göstərdi ki, bu proseslərdə ən güclü tərkib titanın xlorid kompleksləridir.

K.Tsiqler katalizatorlarının yeni növü haqqında elmi icmaya məlumat vermədən əvvəl bu barədə italiyanın "Montekatini" və amerikanın "Goodrich" şirkətlərinə məlumat vermişdi. "Montekatini" şirkətinin aparıcı mütəxəssisi C.Natta, K.Tsiqlerin razılığı ilə başqa bir obyekt – propilen üzərində (yeni katalizator ilə) tədqiqatlar aparmışdı. Çünki, propilen neftin emalı zamanı alınan yan məhsul kimi 10 dəfə ucuz olmaqla yanaşı C.Natta üçün öz struktur imkanları ilə diqqəti cəlb edirdi. Burada diqqət çəkən

digər bir maraqlı məqam ondan ibarətdir ki, C.Natta elmi fəaliyyətinə tələbəklik illərində rentgen və elektron difraksiya üsullarından istifadə edərək, bərk cisimlərin quruluşunu öyrənməklə başlamışdı. O, bu sahədə ixtisaslaşmağa çalışsa da, ömrünün sonuna kimi elmdə fəza quruluşu üzərində düşünmüşdür. Onun gənclik hobbisi sonralar katalizatorların və polimerlərin quruluşunu və xassələrini öyrənmək üçün fiziki metodların sistemli istifadəsinə çevrilmişdi.

K.Tsiqlər tərəfindən əldə edilən aşağı təzyiqli polietilen çox "sərt" və emal üçün uyğun deyildi. Onun yumşalma temperaturu və sıxlığı, İkinci Dünya Müharibəsi öncəsi İngilis kimyaçıları tərəfindən alınmış və geniş tanınmış yüksək təzyiqli polietiləndən xeyli yüksək oldu. Müxtəlif növ polietilenlərin rentgenoqrammalarından istifadə etməklə alınan polietileni analiz edən C.Natta, K.Tsiqlər tərəfindən bu polietileninin kristallaşma dərəcəsinin yüksək – 90%, yüksək təzyiqli polietilenin isə yalnız 50% təşkil etdiyi müəyyən edildi. Struktura diqqət edən Natta, Tsiqlərin kəşf etdiyi katalizatoru propilenin oliqomerləşməsi prosesində tətbiq etməyə qərar verdi. O, trialkilalüminium və titan tetraqlorid (Tsilqlər katalizatoru) iştirakında ilk təcrübələrdə amorf və kristallik fraksiyalardan ibarət polipropilenlər qarışığı əldə etmişdi.

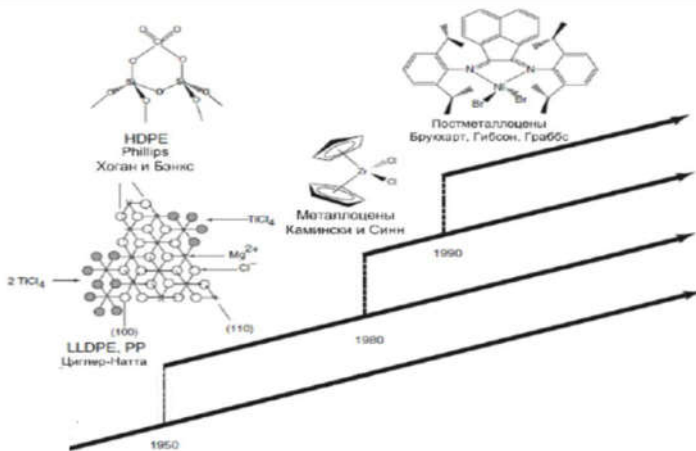
C.Natta katalizatorun tərkibini bir qədər dəyişərək ($TiCl_4$ yerinə $TiCl_3$ istifadə etməklə) yeni sintetik yüksək molekullu birləşmələr sinfi – müntəzəm fəza quruluşlu polimerlərin sintezinə nail oldu. Beləliklə, 1954-cü ildə C.Natta və həmkarları propilenin katalitik polimerləşmə metodunu kəşf etdilər.

C.Nattanın sintez etdiyi yeni polimerin möhkəm, yüksək ərimə nöqtəsinə və kristallaşma dərəcəsinə malik olduğu bir çox cəhətdən K.Tsiqlər tərəfindən sintez edilmiş polietiləndən üstün olduğu müəyyən olmuşdur. Onun molekulyar quruluşunu təyin etmək üçün istifadə olunan rentgen və elektron difraksiya tədqiqatları göstərmişdir ki, K.Tsiqlərin təklif etdiyi katalizatorlar qeyri-adi müntəzəm atom quruluşlu makromolekulların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Kristallik quruluşlu polipropilen istehsalı

polimer kimyasının yeni sahəsinin - stereospesifik polimerləşmə istiqamətinin əsasını qoydu. Sterik qaydada düzülmüş bir quruluşa malik polimerlərin yeni sinfi stereomüntəzəm, trialkilalüminium və titan trixlorid və bunlara oxşar katalitik sistemlər Tsiqler-Natta katalizatorları adlandırılmağa başlandı. Bu katalitik sistemlər kimyaçılara yeni polimerlərin strukturu və fəza oriyentasiyası üzərində misli görünməmiş nəzarət imkanı yaratdı.

Bununla yanaşı Tsiqler – Natta katalitik sistemləri təbii kauçukla eynilik təşkil edən materialları sintez etməyə imkan verdi. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, kimya şirkətləri “Goodrich” və “Montekatini” K.Tsiqler tərəfindən kəşfi barədə əvvəlcədən məlumatlandırılmışdı. “Goodrich” şirkəti dienlərin polimerləşmə prosesini K.Tsiqlerin təklif etdiyi katalitik sistemdən istifadə edərək həyata keçirdi. Təbii kauçukun əsas komponenti olan sis-1,4-poliizopren adlı polimer məhsul ilk dəfə beləcə sintez edilmişdir. Bunun ardınca Natta, demək olar ki, sis konfigurasiyasını pozmadan sis-1,4-polibutadien, sonra isə etileni propilənlə birgə polimerləşdirməklə yeni rezin növü əldə etmişdir. 1963-cü ildə alimlər, Tsiqler və Natta “yüksək molekullu polimerlər kimyası və texnologiyası sahəsində kəşflərinə görə” birlikdə kimya üzrə Nobel mükafatına layiq görüldülər. İsveç Kral Elmlər Akademiyası adından açılış nitqində Arne Fredqa Tsiqlerin tədqiqatlarını yeni, "gözlənilməz şəkildə polimerləşmə reaksiyalarına səbəb olan və beləliklə, yeni son dərəcə məhsuldar istehsal proseslərinə yol açan metal üzvi birləşmələr üzərində parlaq iş" kimi təqdim etmişdir.

Sonralar metalkompleks katalitik sistemlər iştirakında etilenin və digər olefinlərin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi üzərində aparılan tədqiqatlar daha da genişləndirilərək metallotsen və qeyri-metallotsen katalitik sistemlərə kimi inkişaf etmişdir (şəkil 1.9).



Şəkil 1.9. Olefinlərin oliqomerləşməsində və polimerləşməsində metalkompleks katalitik sistemlərin inkişaf mərhələləri.

Azərbaycanda 70-ci illərdən etibarən NKPI-da akademik A.H.Əzizovun rəhbərliyi ilə əməkdaşlarla birgə olefinlərin selektiv (birgə)dimerləşməsi üçün yeni yüksək səmərəliliyə malik homogen katalizatorların yaradılması istiqamətində sistemli tədqiqatlar aparılmışdır [34]. Aparılmış tədqiqatlar əsasında olefinlərin müxtəlif birgə dimerləşmə reaksiyaları sırasında vinil aromatik karbohidro-genlərin (stiril, α -metil stiril) aşağı molekullu olefinlərlə (etilen, propilen, buten-1) birgə dimerləşməsi reaksiyasının çox yüksək seçiciliklə xarakterizə olunduğu müəyyən edilmişdir. Bu tədqiqatlar nəticəsində, faktiki olaraq, dünya praktikasında ilk dəfə bu sinif karbohidrogenlərin sənaye istehsalının əsasını təşkil edəcək yeni katalitik sistemlər, iqtisadi və ekoloji baxımdan əlverişli üsullar işlənib hazırlanmışdır.

Akademik A.H.Əzizov tərəfindən aparılmış tədqiqatların nəticələri təhlil edilərək, metal-üzvi kataliz sahəsi üçün geniş fundamental əhəmiyyətə malik metal-üzvi katalizdə «zəif metalliqand rabitələrinin rolu» və «metallinium-ion» mexanizmləri konsepsiyası irəli sürülmüşdür. O, ilk dəfə olaraq, oliqomerləşmə və polimerləşmə reaksiyalarında katalitik sistemlərin təsir

mexanizmlərini araşdırmış və ilk baxışda, bir-birinə zidd olan bir çox faktların izahını vermişdir. Əldə edilmiş fundamental xarakterli ən vacib nəticələr içərisində oliqomerləşmə və polimerləşmə reaksiyalarının metal-üzvi katalizi sahəsinin sonrakı inkişafı ilə təsdiq olunmuş bir sıra əsas müddəaları xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Onlardan bəziləri aşağıda qeyd olunmuşdur:

➤ Olefin molekuluunun koordinasiya doymamış və fəza çətinliyi olmayan aralıq metal-üzvi və metal-hidrid tipli metallinium-ion komplekslərində metal-karbon və metal-hidrid rabitələrinə daxil olması elə baş verir ki, keçid metal atomu σ , π - aqostik və/və ya d_{π} , $\pi\pi$ -qarşılıqlı təsirlərin hesabına daha çox stabilləşmənin təmin olunduğu vəziyyəti alsın. Bütövlükdə, monomer molekullarının daxil edilməsi sferadaxili liqandların təbiəti və sayından asılı olaraq metallinium-ion komplekslərinin yenidən qruplaşaraq η^1- , η^1, η^2- və ya η^3- metal-üzvi komplekslərinə çevrilməsi proseslərinin nəticəsində baş verir.

➤ Oliqomerləşmə və polimerləşmə məhsullarının molekül kütlələri mərkəzi metal atomunun koordinasiya sferasında olan liqandların elektron effektlərindən yox, fəza effektlərindən daha çox asılıdır.

➤ Əlavə “zəif” stabilləşdirici metal-liqand rabitələri aralıq metal-alkil (yaxud M-R) zəncirlərində keçid metal atomunun M-C₂ birləşməsini sürətləndirir. Bununla da, müvafiq olaraq, hidrogen atomunun β -eliminasiyası (və ya keçidi) ilə gedən monomer molekuluunun “antiMarkovnikov” M-C₂ istiqamətində birləşməsi, böyüməkdə olan zəncirin məhdudlaşdırılması və metal-alkil zəncirində metallotropik izomerləşmə prosesləri intensivləşdirilir.

➤ σ , π - qarşılıqlı təsirinin metal atomunun koordinasiya sferasında irihəcmli və xelat əmələgətirən liqandlarla bloklaşdırılması və ya β -vəziyyətində sp^3 hibridləşdirilmiş hidrogen atomunun olmaması keçid metal atomunun M-C₁ istiqamətində birləşməsinə gətirib çıxarır və beləliklə, β -hidrogen atomunun iştirakı

ilə gedən zəncir keçidini və izomerləşmə proseslərini məhdudlaşdırır.

Sonuncu müddəə, dəfələrlə eksperimental faktlarla təsdiqlənmiş, liqandların elektron yox, daha çox fəza təsirlərinin metal-üzvi katalizatorların iştirakında alınan polimerlərin molekul kütləsini müəyyən etməsinin başlıca səbəbi hesab edilmişdir.

Oliqomerləşmə və polimerləşmə məhsullarının molekul kütlələrinin tənzimlənməsində liqandların fəza effektlərinin üstün rolunun aşkarlanması faktiki olaraq bu proseslər üçün yüksək effektivliyə malik yeni katalizatorların yaradılmasına yol açdı. Hələ 80-ci illərin əvvəllərində akademik A.H.Əzizov və əməkdaşları tərəfindən bu prinsip əsasında etilenin polimerləşməsi üçün bu vaxta kimi yararsız sayılan nikel sistemlərin belə, xelat əmələ gətirən və fəza çətinlikli liqandlar vasitəsilə məqsədyönlü tərtib etdikdə onların yüksəkmolekullu polibutadienin almaq üçün yararlı olması sübut edilmişdir.

Dünya miqyasında 70-ci illərin ortalarından başlayaraq homogen metalkompleks katalizatorların heterogenləşdirilməsi problemi üzrə tədqiqatlara başlanıldı. Keçmiş Sovetlər İttifaqında (SSRİ) bu sahədə aparılan ilkin işlər içərisində NKPI-da A.H.Əzizovun təklifi ilə başlanılmış tədqiqatlarda var idi. 1976-cı ildə NKPI-da dərc olunmuş və bu məsələyə həsr olunmuş, sonralar çoxlu istinadlar olunan tematik icmal SSRİ miqyasında bu sahədə tərtib olunmuş ilk icmal idi. Sonrakı illərdə aparılmış tədqiqatlar nəticəsində metalkompleks katalizatorlar bir sıra polimer və qeyri-üzvi təbiətli daşıyıcıların səthində bərkitmə üçün əlverişli üsullar işlənib hazırlandı, dimerləşmə, oliqomerləşmə və oksidləşmə reaksiyaları üçün yeni heterogenləşmiş və yarım-heterogenləşmiş metalkompleks katalizatorlar yaradıldı. Bu katalizatorlar uzun müddət stabil aktivliyə malik olub, prosesin ümumi məhsuldarlığını 10-15 dəfə artırmağa imkan verdi.

Akademik A.H.Əzizovun rəhbərliyi ilə aparılan tədqiqatlar dünya neft-kimya məhsulları bazarlarının əsas hissəsini öz əlində saxlayan Səudiyyə Ərəbistanının “SABİC” Firmasının diqqətini cəlb etdi və bu firmanın səlahiyyətli nümayəndələri

akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu ilə əməkdaşlıq müqavilələri bağlayaraq bu tədqiqatların (etilenin XAO selektiv oliqomerləşməsi və polimerləşməsi üçün yeni metalkompleks katalitik sistemlərin işlənilib hazırlanması) bir hissəsini maliyyələşdirməyi öz öhdəsinə götürdü. Bu layihələr müvəffəqiyyətlə həyata keçirildi və Beynəlxalq patentlərlə müdafiə olunmuş bu tədqiqatlar son nəticədə “SABİC” Firması tərəfindən xətti α -olefinlər istehsalının təşkilinə yol açdı.

Metalkompleks katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesinin mexanizmini Cossee-Arlman metallatsiklik mexanizm olmaqla iki yerə bölmək olar. Cossee hələ 1966-cı ildə [35] sis-liqandın daxil edilməsi mexanizmini təklif etmiş və daha sonra Arlman [36] tərəfindən ətraflı öyrənilərək Cossee-Arlman mexanizmi (şəkil 1.10) adı altında etilenin α -olefinlərə oliqomerləşmə prosesinin mexanizmini uğurla nümayiş etdirdi. Bu mexanizm dörd mərhələyə bölünür:

✓ monomer (etilen) ilə metal aktiv mərkəzlər arasında koordinasiya;

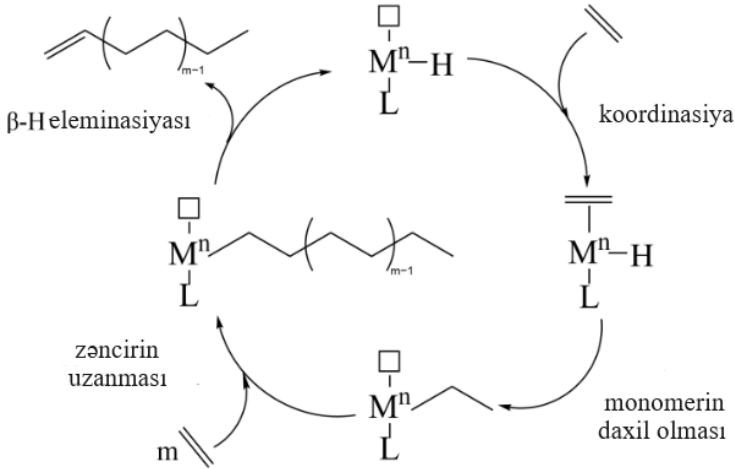
✓ etilenin aralıq kompleks kimi formalaşan metal hidridə və ya metal alkil rəbitəsinə daxil olması;

✓ zəncirin böyüməsini təmin edən təkrar koordinasiya və monomerin daxil olması;

✓ α - olefinlərin alınması və aktiv mərkəzlərin bərpa olunması üçün β -H eliminasiya.

Metalkompleks katalitik sistemlər iştirakında Cossee-Arlman mexanizmi ilə alınan olefinlər geniş tərkibə malik olub molekul kütlə paylanma diapazonu Şultz-Flori və ya Puasson paylanma tipində olur.

Məlum olduğu kimi xrom əsasında katalizatorlar iştirakında etilenin selektiv oliqomerləşməsi (tri/tetramerləşmə) ilə heksen-1 və okten-1 istehsal olunur və bu prosesləri Cossee-Arlman mexanizmi ilə izah etmək mümkün deyil. Bu mexanizmi izah etmək üçün 1989-cu ildə Briggs [38] Cr(II)etilheksanoat sistemini optimallaşdırdı və trimerləşmə fenomenini izah etmək üçün metallatsiklik mexanizmi (şəkil 1.11) təsdiq etdi.

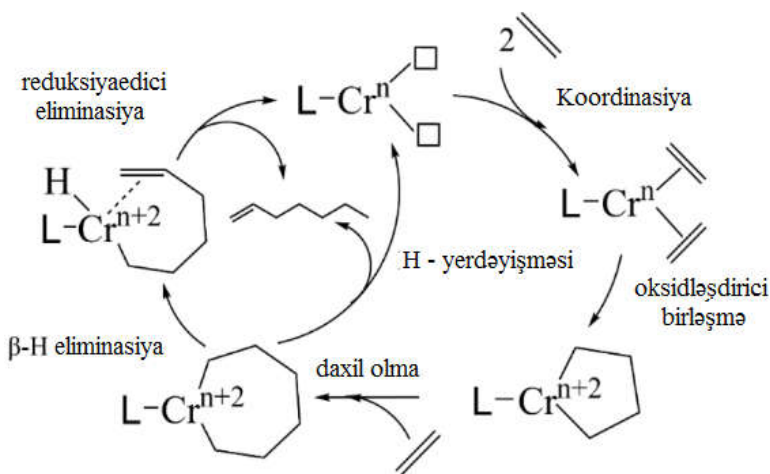


Şəkil 1.10. Etilenin oliqomerləşməsi prosesinin Cossee–Arlman mexanizmi [37]

Chabbra və b. [39] xrom dietilen komplekslərinin etilenin oliqomerləşmə prosesində aralıq mərhələləri izah etmək üçün kinetik tədqiqatlardan və deuterium izotopunun işarələnməsi üsullarından istifadə edərək bu mexanizmi bir daha təsdiq etdi. Bu mexanizmə görə etilenin trimerləşməsi dörd mərhələdə baş verir:

- ✓ iki etilen molekulu Cr ilə koordinasiya olunur;
- ✓ oksidləşdirici birləşmə metaltsikloheptan aralıq kompleksi yaranır;
- ✓ bu aralıq kompleksə başqa bir etilen molekulunun daxil edilməsi;
- ✓ β -H qırılma ilə heksen-1 – in formalaşması.

Etilenin tetramerləşməsi prosesinin mexanizminin 3-cü mərhələsində aralıq metal tsiklononan birləşmələşməsini formalaşdırmaq üçün iki etilen molekulu metal tsiklopentan halqasına daxil olur.

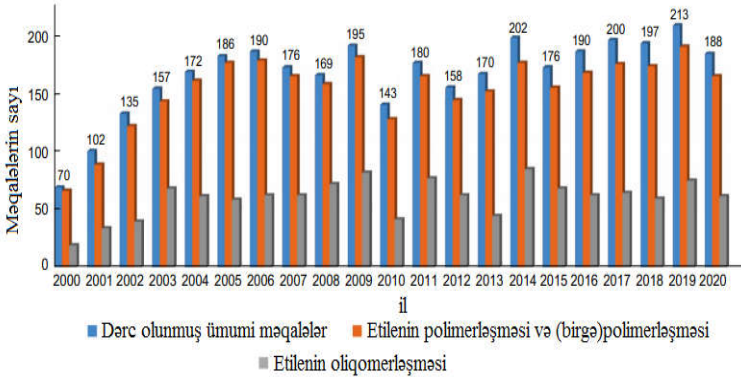


Şəkil 1.11. Metalsiklik mexanizm [37].

Tərkibində Fe-saxlayan katalitik sistemlər. M.Brookhart [40,41] və V.C.Gibson [42] bis(imino)piridin əsaslı dəmir və kobalt katalizatorların etilenin oliqomerləşmə reaksiyasında yüksək aktivliyə malik olduğunu aşkar etdikdən sonra dəmir əsaslı katalizatorlar tədqiqatçıların diqqətini daha çox cəlb etmişdir. Adətən tərkibində dəmir olan katalizatorlarının aktivliyi tərkibində kobalt olan katalitik sistemlərdən təxminən bir neçə dəfə yüksəkdir [43]. Bundan əlavə, dəmir böyük ehtiyatlara malik olması, nisbətən ucuz olması və ətraf mühitə uyğunluq kimi üstünlüklərə malikdir. Bu isə dəmir əsasında katalizatorların geniş tətbiq perspektivinə malik olmasını təmin edir [44].

Digər tərəfdən tədqiqatçılar tərəfindən bu komplekslərə yüksək marağın olması onlarda fəza çətinliyinin [45,46], əvəzedici qrupların [47-49] və liqadlarda funksional qrupların olması [50,51], aktivatoru və reaksiya şəraitini dəyişdirməklə daha yaxşı katalitik effekt əldə olunması imkanı ilə bağlıdır. Bu dəyişiklikləri etməklə yüngül oliqomerlərdən (butenlər) yüksək molekulyar kütləli polietilenə kimi məhsulları almaq mümkündür [52]. Son illərdə (2000-2020) Fe(III) əsasında etilenin polimerləşməsi,

(birgə)polimerləşməsi və oliqomerləşməsi üçün mövcud olan katalitik sistemlərin sayı şəkil 1.12-də verilmişdir. Şəkildən gö-ründüyü kimi bu kompleks tərkibləri etilenin oliqomerləşməsi proseslərində tətbiq olunandan sonra onlara maraq artmışdır.



Şəkil 1.12. Web of Science bazasının məlumatlarına əsasən etilenin oliqomerləşməsi, polimerləşməsi və (birgə)polimerləşməsi üçün istifadə edilən Fe(III) kompleksləri əsasında katalitik sistemlərə həsr olunmuş nəşrlərin sayı [53].

Son illərdə etilenin oliqomerləşməsi üçün dəmir əsaslı katalizatorlar üzərində aparılan tədqiqatlar əsasən liqandda dəmir ilə birləşən elementə görə təsnif olunurlar [37,54-56].

NNN liqandlı dəmir kompleksləri. Bu tip liqandlardan ən effektivliyə malik olanı bis(imino)piridin əsaslı Fe kompleksləri olmuşdur. Bu komplekslər yüksək katalitik aktivlik, selektivlik və mülayim reaksiya şəraitinə görə sənayedə tətbiq üçün daha perspektivlidir [37,57,58]. Qeyd olunan katalizatorların aktivliyi metallotsen katalizatorların aktivliyindən yüksək olub 100 t/mol s⁻¹ təşkil edir. Liqandda əvəzediciləri dəyişməklə alınan məhsulun molekul kütləsinin tənzimlənməsinin mümkün olduğu müəyyən edilmişdir [59].

Yeni yaradılmış liqandlar və onların dəmirlə kompleksləri hələ ki, bis(imino)piridin sistemi ilə müqayisə oluna bilməz. Sonuncu yüksək katalitik aktivliyə, məhsulların yüksək xətti seçi-

ciliyinə və mülayim reaksiya şəraitinə görə hələ də sənayeləşmə üçün ən perspektivli dəmir katalizatorudur [57,58].

Yuxarıda qeyd olunan simmetrik komplekslərdən əlavə müxtəlif aromatik həlqələrdə alkil və halogen əvəzediciləri olan bir neçə 2,6-bis(imino)piridin Fe(II) asimmetrik komplekslər sintez edilmişdir [59,60]. Simmetrik alkil və ya halogen əvəzedicili komplekslərlə müqayisədə, bu komplekslər fəza çətinliyi və elektron sıxlığı baxımından alınan məhsulda C₆-C₁₆ oliqomerlərin nisbətini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişə bilər. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində bis(imino)piridin əsas zəncirindəki ariliminlərdən birinin alkiliminlə əvəz olunması ilə kompleksdə iki ariliminin olmasının katalitik reaksiyalar üçün zəruri şərt olmadığı göstərilmişdir [61].

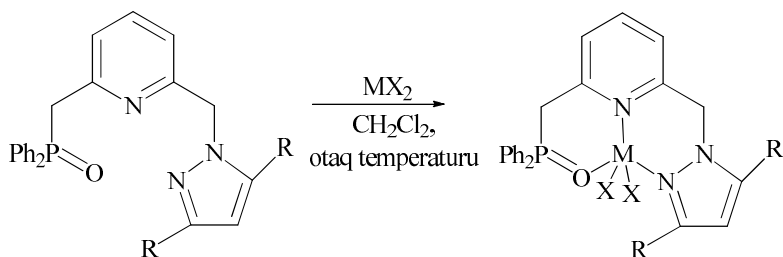
Ümumiyyətlə əksər NNN liqandlı Fe kompleksləri yaxşı katalitik aktivliyə və selektivliyə malikdirlər. Qonşu əvəzedicilərin benzol həlqəsində yaratdığı fəza çətinliyi katalizatorun aktiv mərkəzində β-H eliminasiya reaksiyasına təsir göstərir. Sterik maneə azaldıqca, β-H eliminasiyanın sürəti artır və məhsulun molekul çəkisi əhəmiyyətli dərəcədə azalır.

Ədəbiyyat mənbəyində [62] NNN liqandlı dəmir kompleksi piridin-2 karboksaldehyd ilə FeCl₂ · 4H₂O qarşılıqlı təsirdən sintez edilmişdir. Sintez edilmiş bu kompleks AÜB kimi MAO ilə aktivləşdirildikdən sonra etilenin oliqomerləşməsi prosesində yüksək aktivlik göstərmişdir (75000 q/mol Fe · s⁻¹). Bu halda butenin selektivliyi 69.8 % təşkil etmişdir.

NNOO liqandlı dəmir kompleksləri. NNOO liqandlı bir sıra yeni hiperşaxəli salisilaldimin Fe(II) kompleksləri sintez edilmiş və birgəkatalizator kimi MAO istifadə etməklə reaksiya temperaturunu, etilenin təzyiqini, Al/Fe molyar nisbətini dəyişdirməklə katalitik aktivliyi artırmaq və məhsulun selektivliyini tənzimləmək mümkün olmuşdur [37,63]. Müəyyən edilmiş optimal şəraitdə (dəmir qatılığı - 7 mmol, 288 K, Fe/Al = 1/500, 5 bar etilen) katalizatorun aktivliyi 69,1 kq / ·mol Fe · s⁻¹, ali olefinlərin (C₁₀₊) miqdarı isə 21% təşkil etmişdir. Digər bir tədqiqat işində [64] salisilaldimin liqandlı hiperşaxəli dəmir kompleksləri

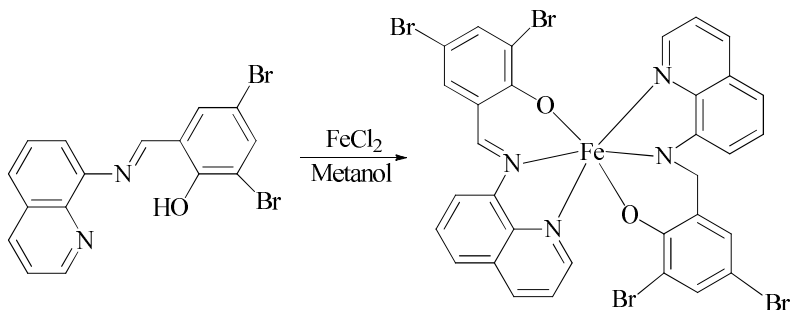
sintez edilmiş və MAO ilə aktivləşdirildikdən sonra etilenin oliqomerləşməsi prosesində tədqiq edilmişdir. Katalizatorun aktivliyi $135 \text{ kq} \cdot / \text{mol Fe} \cdot \text{s}^{-1}$, alınan məhsulda C_4 və C_8 olefinlərin miqdarı isə müvafiq olaraq 52% və 32% təşkil etmişdir.

NNO liqandlı dəmir kompleksləri. Sintez edilmiş NNO liqandlı (pirazolil)-(fosfinil)piridin dəmir(II) kompleksi (şəkil 1.13) birgəkatalizator kimi EADX, MAO və ya TEA – dən istifadə etməklə aktivləşdirildikdən sonra etilenin oliqomerləşməsi prosesində sınaqdan keçirilmişdir [37,65]. Aparılmış tədqiqatlar əsasında katalizatorun aktivliyi və oliqomer məhsulun selektivliyinin AÜB və həlledicinin təbiətindən, katalizatorun quruluşundan əsaslı sürətdə asılı olduğu göstərilmişdir. Bu katalizator aşağı aktivliyə malik olmasına baxmayaraq, XAO sintezi üçün yüksək selektivliyə malikdir.



Şəkil 1.13. Fe(II) (pirazolil)-(fosfinil)piridin kompleksi

NNNOO liqandlı dəmir kompleksləri. Ədəbiyyat mənbəyində [37,63] xinolin əsasında bidentat və tridentat iminofenol liqandlı Fe(II) kompleksləri təsvir olunmuşdur (şəkil 1.14). Sintez edilmiş bu komplekslər həlledici kimi xlorbenzoldan istifadə etməklə EADX ilə aktivləşdirildikdən sonra etilenin oliqomerləşməsində sınaqdan keçirilmişdir. Optimal reaksiya şəraitində katalizatorun aktivliyi $684 \text{ kq} / \text{mol Fe} \cdot \text{s}^{-1}$, C_4 ($\alpha\text{-C}_4$) və C_6 ($\alpha\text{-C}_6$) olefin fraksiyasının seçiciliyi müvafiq olaraq 64.9% (92.7%) və 34.8% (18.9%) olmuşdur.



Şəkil 1.14. Bi və tridentat(imino)fenol dəmir komplekslərinin sintezi və quruluşları.

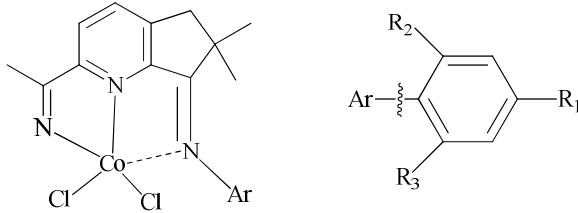
Tərkibində Co-saxlayan katalitik sistemlər. Etilenin dimerləşməsində əsasən kobalt, dəmir və nikel keçid metal tərkibli kompleks katalizatorlardan istifadə olunur. Bu metallar daha çox d elektronu və daha böyük ion radiuslarına malik olduqlarına görə β -H eliminasiyanın sürətinin artmasına səbəb olur. Adətən etilenin oliqomerləşməsində istifadə olunan kobalt kompleksləri liqandların dentallığına görə təsnif olunur [37].

Tridentallı kobalt kompleksləri. Tridentant koordinasiya tutumlu kobalt əsaslı katalizatorlar etilenin oliqomerləşməsi reaksiyasında yaxşı katalitik aktivlik göstərmiş və son illərdə bu sahədə geniş tədqiqatlar aparılmışdır.

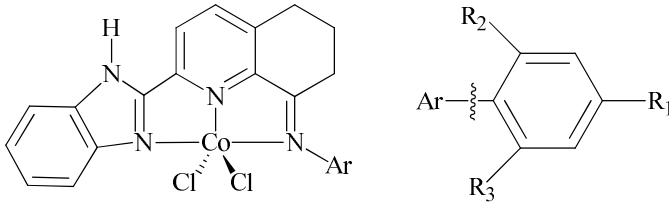
Bu məqsədlə etilenin oliqomerləşməsi üçün tridentantlı 2-(1-(arilimino)etil)-7-arilimino-6,6 dimetilsiklopentapiridin əsasında kobalt kompleksləri (şəkil 1.15, kompleks 1-4) sintez olunmuş və MAO və ya MMAO ilə aktivləşdirildikdən sonra katalitik aktivlikləri tədqiq edilmişdir [66]. Bu katalitik sistemin birgəkatalizator kimi götürülmüş MMAO ilə aktivləşdirildikdən sonra α -olefinlərin alınması üçün yüksək selektivliyə malik olduğu müəyyən edilmiş və alınan oliqomer məhsulun Şultz-Flori paylanma tipində olduğu göstərilmişdir.

Daha sonra bu qrup bir mərhələdə Co(II) xlorid komplekslərini (şəkil 1.15, kompleks 5-10) sintez edərək etilenin dimerləşməsi prosesində yüksək katalitik aktivliyə malik olduğunu

göstərmişdir. Xüsusilə kompleks 2 yüksək katalitik aktivliyə malik olub məhsuldarlığı 123 kq g / mol Co s⁻¹ təşkil etmişdir. 7 və 9 kompleksləri MMAO ilə aktivləşdirildikdən sonra işə prosesdə 48,7%-ə qədər heksen-1 alınması müşahidə edilmişdir [36].



- 1 R₁ = Me, R₂ = H; 2 R₁ = Me, R₂ = Me
 3 R₁ = Et, R₂ = H; 4 R₁ = Et, R₂ = Me

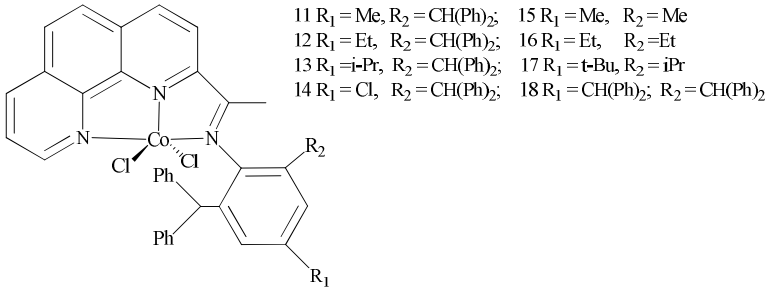


- 5 R₁ = Me, R₂ = H; 8 R₁ = Me, R₂ = Me
 6 R₁ = Et, R₂ = H; 9 R₁ = Et, R₂ = Me
 7 R₁ = i-Pr, R₂ = H; 10 R₁ = t-Bu, R₂ = t-Bu

Şəkil 1.15. 2-(1-(arilimino)etil)-7-arilimino-6,6 dimetilsiklo-pentapiridin əsaslı kobalt kompleksləri.

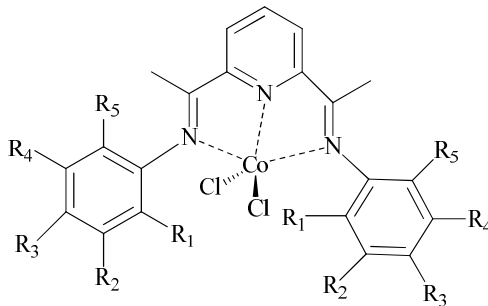
Bu qrup tərəfindən orto vəziyyətdə benzhidril əvəz edilmiş 2-imino 1,10-fenantrolin kobalt katalitik komplekslərinin sintezi də (kompleks 11-18) həyata keçirilmişdir (şəkil 1.16) [67]. Bu komplekslər də digər tridentant kobalt kompleksləri kimi butenə görə yüksək selektivlik (92-100%) və katalitik aktivlik (323 K – də 325 kq / mol Co·s⁻¹) nümayiş etdirmişdir. Alınan buten fraksiyasında 2-butenin seçiciliyi 54.9-83,8% arasında dəyişmişdir. Bunun səbəbi, kobalt atomu ətrafında sterik maneənin

daha az olması ilə izah edilə bilər ki, bu da C-H rabitəsinin *cis-trans* konformasiyasının yenidən təşkili üçün əlverişlidir.



Şəkil 1.16. Benzimidril əvəz edilmiş 2-imino 1,10-fenantrolin kobalt kompleksləri

Anilin nüvəsində bir və ya bir neçə elektronoakseptor əvəzediciləri saxlayan bir sıra yeni kobalt(II) bis(imino) piridin kompleksləri sintez edilmiş (şəkil 1.17) [37,68] və bu komplekslər MAO ilə aktivləşdirildikdən sonra katalitik aktivliyi etilenin oliqomerləşməsi prosesində 18 ton məhsul $\text{mol}^{-1} \text{Co} \cdot \text{s}^{-1} \text{atm}^{-1}$ olduğu göstərilmişdir. Elektronoakseptor əvəzediciləri (Cl və ya CF_3) olan 21, 23, 24 və 26 kobalt komplekslərin daha yüksək katalitik aktivliklə xarakterizə olunduğu müəyyən edilmiş və göstərmişdir ki, (şəkil 1.17) elektronoakseptor qrupların təbiətindən və sayından asılı olaraq dimerləşmədən (1-buten üçün 97.8%-ə qədər) oliqomerləşməyə ($\text{C}_4\text{-C}_{12+}$) qədər seçktivliyi təmin edilə bilər. Proses zamanı xeyli miqdarda aşağı molekullu polietilen də alınır.



Kobalt(II) bis(imino) piridin komplekslərində əvəzedicilərin növləri aşağıdakı kimi olmuşdur.

- | | |
|--------------------------------------|--|
| 19 – $R_1=R_2=R_4=R_5=H, R_3=F$ | 26 – $R_1=CF_3, R_2=R_4=R_5=H, R_3=F$ |
| 20 – $R_1=R_2=R_4=R_5=H, R_3=Br$ | 27 – $R_1=R_4=R_5=H, R_2=CF_3, R_3=F,$ |
| 21 – $R_2=R_4=R_5=H, R_1=Cl, R_3=F,$ | 28 – $R_1=R_2=R_5=F, R_3=R_4=H$ |
| 22 – $R_1=H, R_2=R_3=R_4=R_5=H$ | 29 – $R_1=R_5=Cl, R_2=R_3=R_4=H$ |
| 23 – $R_1=R_3=R_5=H, R_2=R_4=Cl$ | 30 – $R_1=R_3=R_4=R_5=H, R_2=Cl$ |
| 24 – $R_1=CF_3, R_2=R_3=R_4=R_5=H$ | 31 – $R_2=R_3=R_4=R_5=H, R_1=Br$ |
| 25 – $R_1=R_3=R_5=H, R_2=R_4=F$ | 32 – $R_1=R_5=Me, R_2=R_3=R_4=H$ |

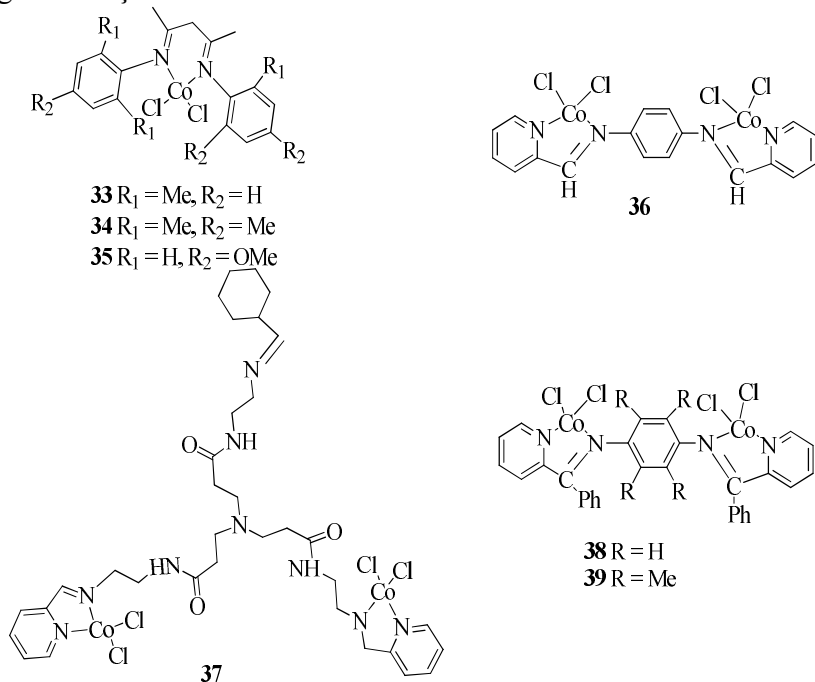
Şəkil 1.17. Bir neçə elektronoakseptor əvəzedicisi qrup saxlayan kobalt(II) bis(imino) piridin kompleksləri.

Bidentant kobalt kompleksləri. Bidentant liqandlı kobalt katalizatorları etilenin oliqomerləşməsi prosesində tridentant liqandlı kobalt katalizatorları ilə müqayisədə nisbətən aşağı aktivlik nümayiş etdirirlər. Katalizatorların aktivliyinin belə aşağı olması qeyri stabil aktiv mərkəzlərin formalaşması ilə izah olunur. Mərkəzi metal ətrafında boş sahələrin olması onun sistemdə mövcud olan digər aktiv mərkəzlərlə koordinasiya olunmasına meyilli olur ki, bu da tez deaktivləşməyə səbəb olur.

Bu komplekslərdən N²N bi-dentant kobalt kompleksləri etilenin dimerləşməsi üçün nisbətən yüksək aktivlik və selektivlik nümayiş etdirirlər. Ədəbiyyat mənbəyində [37,69] 3 kobalt-β-diimin kompleksini (şəkil 1.18, kompleks 33-35) etilenin oliqomerləşməsi prosesində sınaqdan keçirildiyi qeyd olunmuşdur. Birgə katalizator kimi EASX iştirakında 303 K temperaturda, 10 bar təzyiqdə, həlledici kimi toluol mühitində kompleks 34 nisbətən yüksək aktivlik nümayiş etdirmişdir. Mərkəzi metal ətrafında liqandlardakı əvəzedicilərdə də-

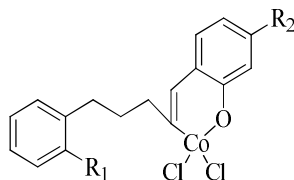
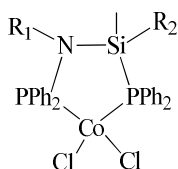
yişiklik etməklə daha yüksək katalitik aktivlik əldə etmək mümkündür. Belə ki, 42 kompleksindəki liqandda iki elektronodor qrupun olması onun aktivliyinin xeyli dərəcədə artmasına səbəb olur. Buna baxmayaraq bu kompleksin butenə görə selektivliyi digər bidentant komplekslərdə olduğu kimi təxminən 69.7% təşkil etmişdir. Birgə katalizator kimi MAO iştirakında kobalt 37 kompleksi etilenin oliqomerləşməsi prosesində daha yüksək aktivlik nümayiş etdirir ($428 \text{ kq / mol Co s}^{-1}$) və alınan oliqomer məhsul əsasən C_4 , az miqdarda C_6 - C_{18} olefinlərdən ibarətdir.

Ədəbiyyat mənbəyində [37,70] sintez olunmuş ikinüvəli piri-dilimin komplekslərinin (kompleks 38 və 39) MMAO ilə aktivləşdirildikdən sonra orta aktivlik ($510 \text{ kq / mol Co s}^{-1}$) nümayiş etdirdiyi qeyd edilmiş və alınan məhsul əsasən okten – 1 – dən ibarət olduğu göstərilmişdir.



Şəkil 1.18. Kobalt-β-diimin kompleksləri

Etilenin oliqomerləşməsi prosesində tətbiq üçün silisium körpülü difosfin liqandlı monomer quruluşa malik kobalt kompleksləri sintez edilmişdir (şəkil 1.19) [71]. Difosfin liqandları keçid metalların koordinasiya sferasında asanlıqla dissosasiya etdiyi üçün boş koordinasiya sahələri yaranır ki, bu da katalitik aktivliyin artmasına səbəb olur [72,73]. Azot atomundakı əvəzədicilərin iri həcmli 2,6-diizopropilfenildən daha kiçik həcmli tsiklopentil və izopropil ilə əvəz olunması buten-1 – in selektivliyinin müvafiq olaraq 80% - dən 31.9% və 26,9%-ə qədər azalması ilə nəticələnmişdir. Optimal şəraitdə 40 kompleksi ən yüksək selektivlik nümayiş etdirmiş və 100% (buten-1 79 %, katalitik aktivlik 230 kq / mol Co·s⁻¹) buten alınmışdır.



40 R₁=2,6- diizopropilfenil, R₂= Me

41 R₁=tsiklofenil, R₂= Me

42 R₁=izopropil, R₂= Me

43 R₁=izopropil, R₂= fenil

44 R₁= H,

45 R₁= H,

46 R₁= OCH₃,

47 R₁= OCH₃,

R₂= H

R₂= OCH₃

R₂= H

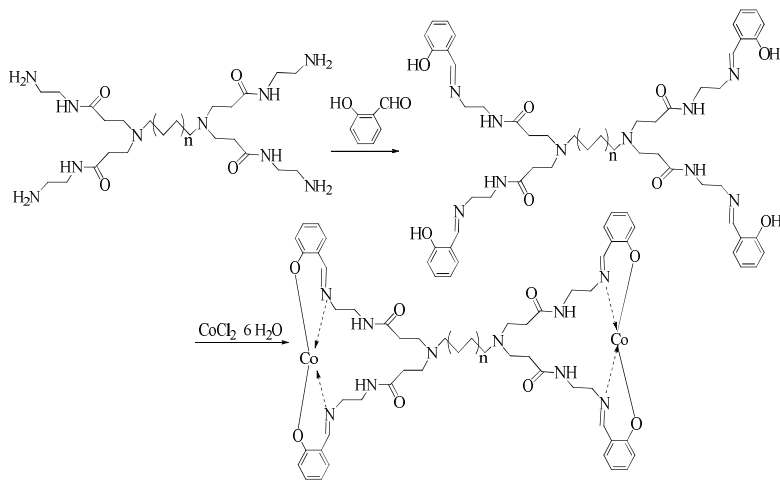
R₂= OCH₃

Şəkil 1.19. Silisium körpülü difosfin liqandlı monomer quruluşa malik kobalt kompleksləri.

Katalizator prekursorları kimi bir sıra kobalt kompleksləri tətbiq edilərək aktivator kimi MAO istifadə etməklə etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir (şəkil 1.19) [74]. Müəyyən edilmiş optimal şəraitdə (katalizator = 7 µmol, T = 323 K, etilen təzyiqi = 20 bar, Co/Al = 1/300, həlledici kimi toluol) 47 kompleksi iştirakında 34,5% C₈ tərkibli olefin alınmış və katalizatorun aktivliyi 338 kq / mol Co·s⁻¹ təşkil etmişdir. Bu kompleksin aktivliyi eyni tərkibli nikel kompleksinin aktivliyindən daha yaxşı olmuşdur.

Bi- və tridentant kobalt komplekslərindən əlavə metal ilə koordinasiya yaratmaq qabiliyyətinə malik N və O atomları saxlayan yüksək termiki stabilliklə xarakterizə olunan Şiff əsaslı komplekslər də üstünlük təşkil edir.

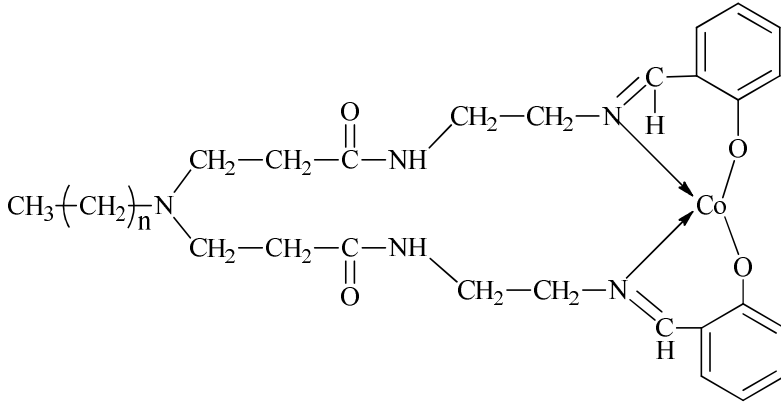
Salisilaldimin liqandları əsasında sintez olunmuş kobalt kompleksləri (şəkil 1.20, komp. 48, 49), 10 bar təzyiqdə, 298 K temperaturda, Co/Al=1/1500 mol nisbətində, birgə katalizator kimi EASX iştirakında C₁₀-C₂₀ olefin fraksiyasının alınmasında ən yüksək katalitik aktivliyə (342-344 kq /·mol Co·s⁻¹) və selektivliyə (76,49-83.90%) malik olmuşdur [37,75].



Şəkil 1.20. Salisilaldimin liqandlı kobalt kompleksləri (kompleks 48 n=1, 49 n=2).

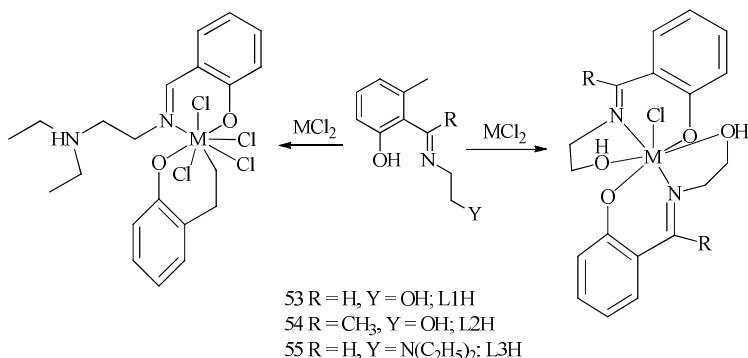
2016-cı ildə başqa bir qrup tərəfindən [37,76] tetradecil, heksadesil, oktadesil nüvəli hiperşaxəli salisilaldimin liqandları saxlayan üç kobalt əsasında kompleks (kompleks 50-52) sintez edilmişdir (şəkil 1.21). Müəyyən edilmişdir ki, eyni reaksiya şəraitində katalitik sistemdə alkil zəncirinin uzunluğunun artması ilə aktivlik azalır (kompleks 50>51>52), oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasında isə əsaslı dəyişiklik baş vermir. Ak-

ktivliyin azalmasının əsas səbəbi daha həcmli liqandın etilenin aktiv metal mərkəzi ilə koordinasiyasını əngəlləməsi və nəticədə etilenin daxil olma sürətinin aşağı düşməsi ilə izah edilir. Burdan belə nəticəyə gəlmək olar ki, liqandların quruluşu katalizatorun aktivliyinə və alınan məhsulun selektivliyinə əsaslı təsir göstərir.



Şəkil 1.21. Hiperşaxəli salisilaldimin liqandları saxlayan kobalt kompleksləri (kompleks 50 $n=13$; 51 $n=15$; 52 $n=17$).

Etilenin oliqomerləşmə prosesi üçün potensial katalizator kimi 2-[(etilimino) metil]fenol liqandlı Co(II) komplekslər sintez edilmiş və onların iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesi tədqiq edilmişdir (şəkil 1.22) [77]. Müəlliflər tərəfindən göstərilmişdir ki, N[^]O liqandından asılı olaraq Co(II) komplekslərinin çoxsaylı koordinasiya formaları yarana bilər. Bu komplekslər birgəkatalizator kimi MAO ilə aktivləşdirildikdən əsasən C₄ (96%-ə qədər), EADX ilə aktivləşdirildikdən sonra isə əsasən heksenin alınmasına səbəb olur. Piridin və xinolin əsasında bidentant və tridentant (imino)fenol liqandlarının Co(II) kompleksləri də bu tədqiqatçı qrupu tərəfindən uğurla sintez edilmiş [37,78] və EADX ilə aktivləşdirildikdən sonra əsasən etilenin oliqomerləşməsində C₄ və C₆ olefinlərin alınması müəyyən edilmişdir.

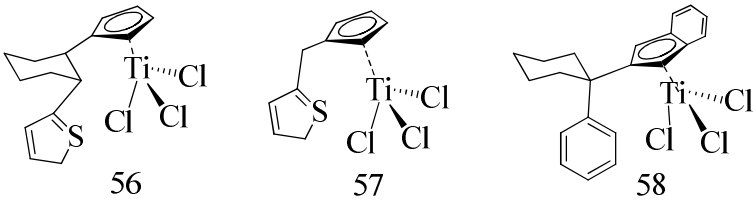


Şəkil 1.22. 2-[(etylimino) metil]fenol liqandlı
Co (II) kompleksləri.

Tərkibində Ti-saxlayan katalitik sistemlər. Titan əsasında alınmış homogen katalizatorlar iştarında etilenin buten-1-ə selektiv dimerləşməsində müşahidə olunan katalitik aktivlik tədqiqatçıların diqqətini cəlb etmiş və 1980-ci illərin ortalarında Fransa Neft İnstitutu və “SABİC” firması kommersiya məqsədi ilə birgə “AlphaButol” prosesinin əsasını qoymuşlar. Hal-hazırda “AlphaButol” prosesi dünyada polietilenin alınmasında birgə monomer kimi istifadə olunan buten-1 istehsalının təxminən 25%-ni təşkil edir [79].

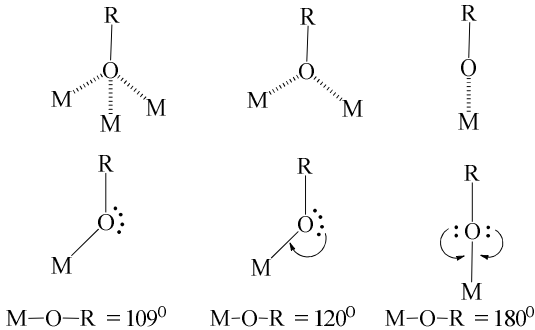
Bundan əlavə titan tərkibli komplekslər etilenin trimerləşməsi prosesində aktivlik göstərmiş və son 10 ildə bu istiqamətdə geniş tədqiqatlar aparılmışdır. Bu istiqamətdə aparılan ilk tədqiqatlarda aromatik qruplarda tsiklopentadienil həlqələri saxlayan liqandlar istifadə olunmuşdur [80]. Belə ki, 303 K temperaturda, 10 bar etilen təzyiqində MAO ilə aktivləşdirilmiş $(\eta^5\text{Cp-CMe}_2\text{-C}_6\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ katalizatoru iştarında heksen 85.7% selektivliklə (1-C₆=98.9%) alınmışdır. İstifadə olunan bu katalizator prosədə 353 K temperatura kimi termiki stabil qalmışdır. Amma buna baxmayaraq temperaturun artırılması ilə məhsuldarlığın aşağı düşməsi müşahidə edilmişdir. Bu katalitik sistemin kəşfindən sonra aren qrupunun xelat əmələ gətirən heteroatomlu qruplarla əvəz olunması təklif edilmişdir və 2003 – cü ildə tədqiqatçılar tərəfindən aren qrupu tienil qrupu ilə əvəz edilmişdir (şəkil 1.23, kompleks 56) [81]. Titan əsaslı bu katalizator 1-C₆

görə yüksək selektiviyə (84%) malik olsa da aren qrupu saxlayan digər analoqları ilə müqayisədə katalitik aktivlik nisbətən aşağı olmuşdur. Heteroatomlu kükürd qruplarının efir qrupları ilə əvəz olunması (şəkil 1.23, kompleks 58) katalizatorun aktivliyinin tamamilə itməsinə səbəb olmuşdur [82]. Bu tipli katalizatorların katalitik aktivliklərini nisbətən yaxşılaşdırmaq üçün tsiklopentadienil qrupları indenil qrupları ilə əvəz olunmuşdur (şəkil 1.23, kompleks 58).



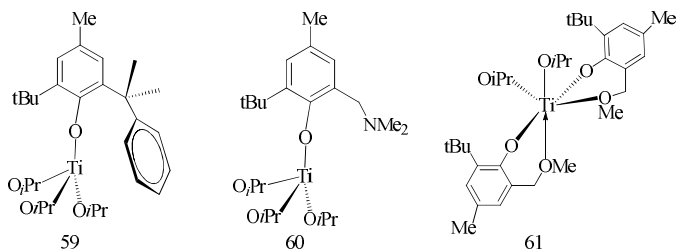
Şəkil 1.23. Titan əsaslı heteroatomlu komplekslər.

Bu komplekslərə nəzər saldıqda liqandın hemilabilliyinin [83] etilenin polimerləşməsindən daha çox etilenin selektiv oligomerləşməsini təşviq etdiyi nəzərə çarpır. Tsiklopentadienil qrupunun geri koordinasiyası sayəsində bu cür liqandlar yüksək elektrofilliyə malik metal mərkəzlərini stabilləşdirə bilər. Həmçinin postmetallotsen 4 – cü qrup kompleksləri tsiklopentadienil liqandlara alternativ olaraq tədqim edilən ariloksi liqandlar metal mərkəzləri ilə müxtəlif koordinasiya əmələ gətirmək baxımından xüsusi diqqət cəlb etmişdir (şəkil 1.24) [84]



Şəkil 24. Ariloksi tipli liqandların koordinasiya formaları

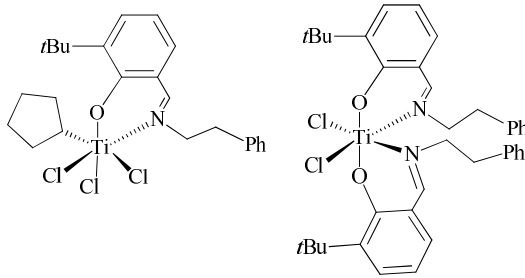
2009-cu ildə etilenin selektiv oliqomerləşməsi üçün katalitik sistemin prekursorları kimi $[(ArO-L)Ti(O^iPr)_3]$ tipli bir neçə funksionallaşdırılmış ariloksi-Ti(IV) kompleksləri təklif edilmişdir (şəkil 1.25) [85]. Bu katalizatorlar MAO ilə aktivləşdirildikdən sonra etilenin polimerləşmə katalizatorları ilə müqayisədə bu sahədə aşağı selektivlik nümayiş etdirmişdir. Bununla yanaşı, bu komplekslər TEA ilə aktivləşdirildikdə, 20 bar təzyiq və 333 K temperaturda oliqomerləşmədə yüksək aktivlik (2100 q oliqomer / q Ti s⁻¹), dimerləşməyə görə isə yüksək selektivlik (92% butenlər və 99% buten-1) göstərmişlər. Bundan əlavə aparılan tədqiqatlar əsasında katalizatorlarda hemilabil fraqmentləri modifikasiya etdikdə aktivliyində nəzərə çarpacaq dəyişiklik müşahidə olunduğu göstərilmişdir. Bu tədqiqatlar daha sonra ümumi formulu $[(ArO-L)_2Ti(O^iPr)_2]$ olan funksionallaşdırılmış bis(ariloksi)-Ti(IV) kompleksləri ilə həyata keçirilmiş və eyni tendensiya müşahidə edilmişdir [86].



Şəkil 1.25. Etilenin dimerləşməsi prosesi üçün $[(ArO-L)_nTi(O^iPr)_{4-n}]$ titan kompleksləri.

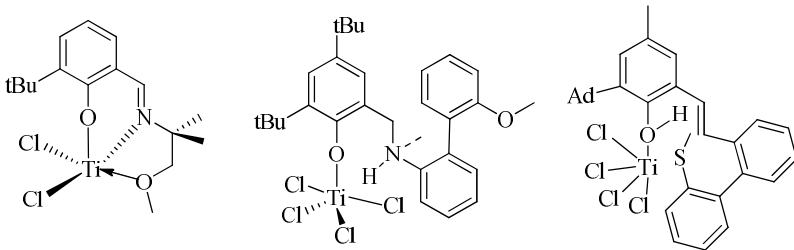
“Mitsui Chemicals” şirkətinin tədqiqatçıları tərəfindən aparılan elmi tədqiqat işləri sayəsində 2011-ci ildə etilenin trimerləşməsi prosesi üçün fenoksimin əsaslı titan katalizatorları sintez edilmiş və “MET 1-heksen” prosesində istifadə olunmuşdur. Bu tərkiblərin katalitik xüsusiyyətləri haqqında ətraflı məlumat fəsil II də verilmişdir [87-89]. Bu tədqiqatların ardınca aren qrupunu özündə saxlayan fenoksi imin (Fİ tipli) liqandlı yeni titan əsaslı katalizatorlar işlənib hazırlanmışdır (şəkil 1.26) [90]. Sintez

edilmiş, qeyd edilən quruluşa malik bir sıra Ti(IV) katalizatorları etilenin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi reaksiyalarında sınaqdan keçirilmişdir (şəkil 1.26). Bu katalizatorlarlar əsasən polietilen və az miqdarda heksen-1 alınmasında aktivlik nümayiş etdirmişlər və onların iştirakında alınan məhsul əsasən tərkibində az miqdarda heksen-1 olan polietiləndən ibarət olmuşdur.



Şəkil 1.26. Ariloksi-imin titan kompleksləri.

Bu sahədə aparılan digər tədqiqatlarda quruluşları yuxarıda əks olunmuş katalizatorların analoqları etilenin oliqomerləşmə reaksiyasında sınaqdan keçirilmişdir [91]. Bu tədqiqatda nəzərdən keçirilən bütün katalizatorlar içərisində 1-C₆ üçün selektivlik baxımından, ən yaxşı nəticəni donor qrupu kimi tioefir qrupu saxlayan komplekslər olmuşdur (şəkil 1.27). Bununla yanaşı əsas məhsul kimi yenə də polietilen alınmışdır.

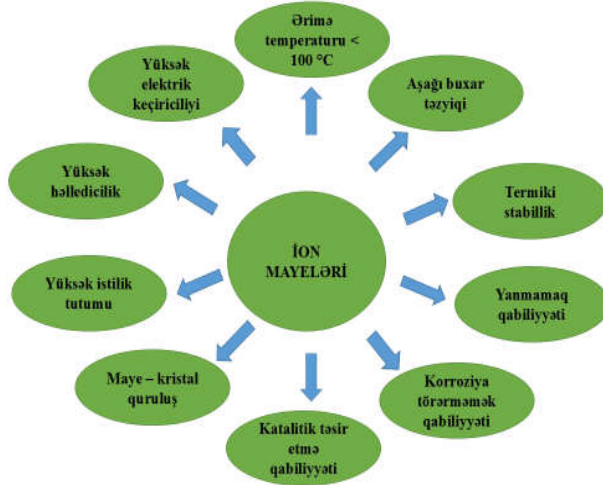


Şəkil 1.27. Etilenin trimerləşməsi və polimerləşməsi üçün ariloksiimin liqandlı komplekslərin analoqları.

Göründüyü kimi metalkompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi yüksək təmizliyə malik XAO alınmasında istifadə olunan əsas sənaye proseslərindəndir. Eyni zamanda qeyd etmək lazımdır ki, etilenin oliqomerləşmə prosesində metalkompleks katalizatorlardan istifadə edilməsi oliqomerləşmə prosesini aşağı temperaturda (293-423 K) və təzyiqdə (5-50 bar) aparmağa imkan verir. Aparılan tədqiqatlar əsasında kompleksi əmələ gətirən liqandların təbiətinin, katalitik sistem modifikatorunun elektronodonor və elektronoakseptor xassələrinin, alkilalüminium üzvi birləşməsinin növünün, həlledicinin təbiətinin və s. alınan oliqomer məhsulun MKP və katalizatorun məhsuldarlığına əsaslı şəkildə təsir etdiyi müəyyən edilmişdir. Məhz bu nəticələrə əsaslanaraq katalitik sistemin tərkibində və reaksiyanın aparılma şəraitində dəyişiklik etməklə alınan reaksiya məhsulun fraksiya tərkibini tənzimləmək mümkün olur.

1.1.3.3. İon mayeləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi

İlk dəfə ABŞ ərtaf mühit agentliyi tərəfindən yaradılmış “Yaşıl kimya” konsepsiyası mövcüd çirklənmə mənbələrini azaltmaq və ya aradan qaldırmaq məqsədi daşıyır. Bu konsepsiyanın müddəaları sırasına daxil olan ion mayeləri son illərdə həm katalizator, həm də ekoloji zərərsiz həlledicilər kimi geniş tətbiq olunmağa başlanmışdır. İon mayələrinin malik olduğu əsas xüsusiyyətlər aşağıdakı şəkildə əks olunmuşdur (şəkil 1.28).



Şəkil 1.28. İon mayələrinin əsas xüsusiyyətləri.

İon mayeləri həcmli üzvi kationlardan və qeyri-üzvi və ya üzvi anionlardan ibarət duzlar olub, 373 K-dən aşağı temperaturda əriyirlər. Onlar polyar üzvi molekullar və qeyri-üzvi duzlar üçün yaxşı həlledicilərdir. Lakin qeyri polyar birləşmələri həll etmək imkanına malik deyillər. İon mayələrinin geniş tətbiq sahələrinə malik olması, ənənəvi həlledicilərin (zəhərli, tez alışan və yüksək uçucu) əvəz olunması üçün ideal hesab olunması 2003-cü ildə onların "gələcəyin həllediciləri" kimi adlandırılmasına səbəb olmuşdur [92]. Ənənəvi həlledicilər ilə ion mayələrinin müqayisə cədvəl 1.2 – də verilmişdir [93].

Cədvəl 1.2.

Ənənəvi həlledicilər ilə ion mayələrinin müqayisəsi

Göstəricilər	Üzvi həlledicilər	ion mayeləri
Həlledicilərin sayı	>1000	>10 ⁶
Proseslərdə tətbiq imkanları	Tək funksiyalı	Çox funksiyalı
Buxar təzyiqi	Əksəriyyəti yüksək buxar təzyiqinə malikdir	Normal şəraitdə çox cüzi buxar təzyiqinə malikdir

Cədvəl 1.2-nin davamı

Təkrar istifadə olunması, toksikilik	Təkrar istifadə oluna bilmir/toksikidirlər	Təkrar istifadə oluna bilər və iqtisadi cəhətdən sərfəlidir/toksikilik və bioloji parçalanmaları yaxşı məlum deyil
Uyğunlaşma qabiliyyəti	Sayı məhduddur	Yaxşı uyğunlaşa bilər
Xirallıq	Nadir halda rast gəlinir	Mövcüddür və tənzimləyə bilər
Katalitik qabiliyyəti	Nadir halda rast gəlinir	Geniş yayılmışdır
Özlülük/mPa·s	0.2–100	20–97,000
Sıxlıq/q·sm ⁻³	0.6–1.7	0.8–3.3
Refraktiv indeksi	1.3–1.6	1.3–2.2
Elektrik keçiriciliyi / mS·sm ⁻¹	İzolyator	≤120
Termiki keçiriciliyi / W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	0.1–0.6	0.1–0.3

İon mayelərinin polyar üzvi molekulları və qeyri-üzvi duzları həll etmək xüsusiyyətinə malik olması onların keçid metal-komplekslərini aşağı oksidləşmə vəziyyətlərində sabitləşdirməsinə səbəb olur. Bu da onların keçid metalların katalizi reaksiyaları üçün ideal həlledicilər kimi istifadə olunmasına imkan verir [94]. Reaksiya məhsullarının polyarlığı kifayət qədər aşağı olduqda ion mayeləri iştirakında ikifazlı reaksiyalar baş verir. İki fazlı katalizdə homogen katalizatorların ion mayələrində həll olması və alınan oliqomer məhsulun isə ion mayələrində həll olmaması oliqomer məhsulun həll olmuş katalizatoradan sadə dekantasiya yolu ilə ayırmağa imkan verir [95]. Buna görə də ion mayeləri homogen katalizdə həlledici kimi üstünlük təşkil etməyə başladılar.

Aparılan tədqiqatlar əsasında müəyyən edilmişdir ki, ion mayələrində kationun quruluşu onların sıxlıq və özlülük kimi fi-

ziki xüsusiyyətlərinə əsaslı dərəcədə təsir göstərir [95]. Kation hissədə alkil zəncirinin uzunluğunun artması ion mayesinin sıxlığının azalmasına və özlüklüyünün artmasına səbəb olur. İkifazlı oliqomerləşmə və polimerləşmə prosesində ion mayesinin özlüklüyü və sıxlığı hər iki fazanın dispersliyində əsas rol oynayır. Belə ki, alınan məhsulun ion maye fazasından həlledici fazasına ötürülməsinə təsir göstərir.

İon mayələrinin aşağı buxar təzyiqinə malik olması onları idarə etməyi çox asan və təhlükəsiz edir. Aşağı buxar təzyiqinə malik olmaları eyni zamanda onların “yaşıl həlledicilər” kimi adlandırılmasının səbəblərindən biridir. Bundan başqa onların əsas xüsusiyyətləri özlülük, sıxlıq, səthi gərilmə, turşuluq kimi fiziki və kimyəvi xassələrinin ətraf mühit baxımından əlverişli olması da bu səbəblər sırasındadır (şəkil 1.28). Bundan əlavə istifadə olunan zərərli və zəhərli maddələrin miqdarının azaltmağa imkan verdiyi üçün onlar təbiətin dostu adlandırılır.

İon mayələri elektrokimyada (metal örtüklərin, batareyaların, sensorların günəş panellərinin və s. hazırlanmasında), katalizdə (dimerləşmə, oliqomerləşmə, polimerləşmə, izomerləşmə, alkilləşmə, hidrogenləşmə), analizdə (kolonların fazaların hazırlanmasında), ekstraksiya prosesində və s. geniş istifadə olunur [96-99].

NKPI – də mərhum akademik A.H.Əzizov tərəfindən 2000 – ci illərin əvvəllərindən başlayaraq ion mayələri istiqamətində geniş tədqiqat işlərinə başlanmış və indiyə kimi bu tədqiqatlar yüksək səviyyədə yerinə yetirilir [34]. Akademik A.H.Əzizovun bilavasitə rəhbərliyi ilə tədqiqinə başlanmış bu tədqiqat işləri sayəsində ion mayələr geniş spektrdə neft kimya proseslərində, o cümlədən etilenin və olefinlərin oliqomerləşməsində [99-105], polimerləşməsində, efirləşmədə [106], müxtəlif neft kimya məhsullarının ekstraksiyasında [107], dekarboksilləşmədə və s. proseslərdə tədqiq olunmuş və xüsusi əhəmiyyətli elmi nəticələrə nail olunmuşdur.

Alkenlərin oliqomerləşməsi üçün əsasən turşu xassəli ion mayələri mühüm əhəmiyyət kəsb edir [108,109] İon mayələrin

turşuluğu kationların quruluşu və anionların stexiometrik nisbət-
lərinin seçilməsi ilə təmin olunur [110].

“Yaşıl kimya” müddəaları sırasına daxil olan, ekoloji zərər-
siz emal və sintez texnologiyalarının işlənib hazırlanmasına im-
kan verən ion mayeləri son illərdə oliqomerləşmə proseslərində
həllədiçi və katalizator kimi geniş istifadə olunmağa başlanmış-
dır. İon mayelərinin ənənəvi həllədiçilərə nisbətən bir sıra üstün-
lüklərə (aşağı uçuculuq, kimyəvi sabillik, yüksək elektrik keçir-
iciliyi, üzvi və qeyri üzvi maddələri və qazları özündə həll et-
mək qabiliyyəti və s.) malik olması onların qısa zamanda bir çox
sahələrdə, o cümlədən iki fazalı katalizdə geniş tətbiq tapmasına
gətirib çıxardı [110-114]. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi homo-
gen katalizatorların ikifazalı katalizdə istifadə olunması onları
sadə dekantasiya yolu ilə alınan oliqomer məhsuldan ayrılmasını
mümkün edir. Homogen katalizatorlar iştirakında aparılan pro-
seslər ilə müqayisədə yeni, iki fazalı sistemlər iqtisadi cəhətdən
əlverişli olub, katalizatorun ion mayesi ilə birgə oliqomerləşmə-
nin tsiklində təkrar istifadə etməyə imkan vermişdir. Digər tərəf-
dən bir çox həllədiçilərin toksiki və zərərli xassələri, xüsusilə
xlorlu karbohidrogenlərin suların çirklənməsi və s. kimi mühüm
ekoloji problemlərə səbəb olur. İon maye həllədiçilərin tətbiqi
ekoloji baxımdan təmiz olmayan ənənəvi həllədiçilərin yüksək
dərəcədə ətraf mühitə vurduğu mənfi təsiri azaltmağa imkan ya-
radır [115, 116].

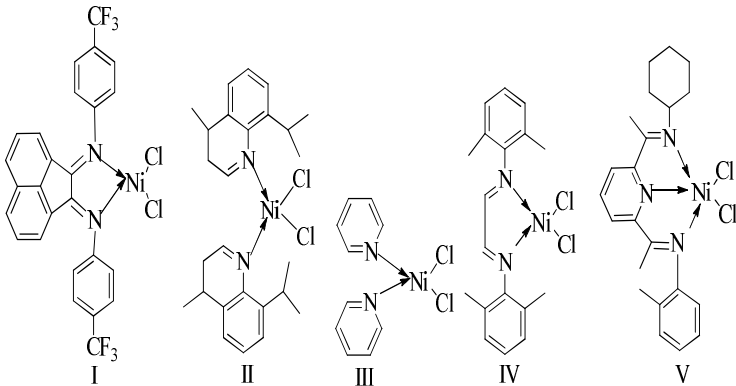
**Etilenin oliqomerləşməsi prosesində ion mayelərinin həl-
lədiçi kimi istifadəsi.** İon mayeləri aşağıda göstərilən, ümümi-
ləşdirilmiş xassələrə görə potensial həllədiçilər kimi istifadə olu-
nurlar:

- Onlar adətən aşağı özlülüklə xarakterizə olunan rəngsiz mayelərdir;
- Adı şəraitdə çox aşağı buxar təzyiqinə malik olub uçucu deyillər;
- Kation və anionun quruluşundan asılı olaraq geniş miq-
yasda qeyri-üzvi, üzvi və polimer materiallar üçün yaxşı həllədi-

ci və çoxsaylı üzvi həlledicilərlə qarışmayan ion mayeləri tapmaq mümkündür;

- İki hissədən (kation və anion) ibarət olmaqla, bir komponentli molekulyar həlledicilər üçün mövcud olmayan sintetik elastikliyə malikdirlər.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi ion mayələrinin istifadə sahələrindən biri də onların keçid metalkomplekslərini həll etmə qabiliyyətinə əsaslanaraq katalizdə geniş tətbiqidir. İon mayeləri ilk dəfə 1990-cı ildə keçid metal katalizatorları iştirakında propilenin otaq temperaturunda oliqomerləşmə prosesində tətbiq edilmişdir. Bundan sonra imidazolium piridinium xloridlərdən, $AlCl_3$ və əsasən də alkilalüminium xloridlərdən (EADX, DEAX) ibarət xloralüminat tipli ion mayeləri aşağı molekül kütləli olefinlərin, xüsusilə etilenin oliqomerləşməsi prosesində həm həlledici, həm də nikel tərkibli metal kompleksinin aktivatoru kimi istifadə olunmuşdur. Elmi iş [117-120] – də nikelin aşağıda göstərilmiş diimin komplekslərindən (I - V) və xloralüminat tipli ion mayələrindən həlledici kimi istifadə etməklə etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, liqandın həcmindən aslı olaraq etilenin oliqomerləşməsi və yaxud polimerləşməsi prosesi baş verir.



Sintez olunmuş nikel kompleksi (I) iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesini apardıqda ion mayesinin nikel birləşməsi-

nə olan müxtəlif mol nisbətlərinin katalizatorun aktivliyinə və alınmış oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasına təsiri araşdırılmışdır (cədvəl 1.3). Alınan məhsulun analizi zamanı müəyyən edilmişdir ki, qeyd edilmiş katalitik tərkib iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesində düz zəncirli oliqomerlərlə yanaşı şaxəli quruluşa malik 2 – etil buten – 1, metil – 3 penten – 1 və metil – 3 penten – 3 kimi olefinlər də alınmışdır (cədvəl 1.3).

Cədvəl 1.3.

Nikel (I) kompleksi iştirakında toluolda stexiometrik miqdarda ion mayesinin əlavə olunması ilə etilenin oliqomerləşməsi

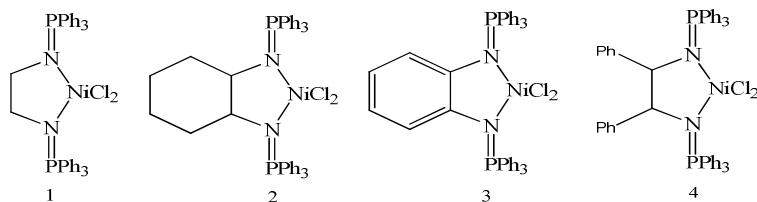
İon mayesi	İM/ Ni, mol	Katalitik aktivlik	Məhsulun tərkibi				α- olefin,%
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	
-	0	17000	27	23	17	12	80
[BMİ][NTf] ^{1*}	1	12700	32	16	9	1	65
[BMİ][NTf ₁]	3	6600	31	22	12	6	70
[BMİ][NTf ₂]	10	850	36	64	-	-	80
[BMİ][BArF] ^{2**}	10	4500	20	15	11	6	95

Reaksiya şəraiti: Ni(I) kompleksi - 0,02 mmol, toluol–50 ml, birgəkatalizator MAO, Al/Ni=200 mol, P=25 bar, T= 40⁰C, t = 30 dəq, Katalitik aktivlik – q C₂H₄/q Ni s⁻¹.

** 1-butil-3metil-imidazolium bis[(triflüormetan)sulfonyl]amid;*

***1-butil-3-metil imidazolium-tetra[3,5–bis(triflüorometan)fenil] borat.*

Ədəbiyyat mənbəyində [121] göstərmişdir ki, nikel diiminofosforan kompleksləri mülayim şəraitdə (temperatur 10⁰C, P_{et}=1,1 bar, reaksiya müddəti 2 saat) həm homogen, həm də xlorbenzol və [C₄mim][Cl]/AlCl₃ ion maye sistemlərində etilenin oliqomerləşməsi prosesində yüksək aktivliyə malikdirlər.



Müəyyən edilmişdir ki, bu komplekslər oliqomerləşmə prosesinin təkrar olunan hər 3 tsiklində aktivliyini dəyişmir və yüksək katalitik aktivlik göstərirlər. Homogen fazada diiminofosforan komplekslərinin təbiətindən asılı olaraq C₄ görə selektivlik geniş intervalda dəyişir (30-49%). Əksinə diiminofosforanlar iştirakında ikifazlı sistemdə alınan butenin miqdarı bütün hallarda 25±1 %-ə bərabər olur. Ali olefinlərin (C₆-C₁₂) selektivliyi isə katalizator üzərində proses təkrar olunduqca artır ki, bu da homogen fazada alınan nəticələrdən daha çoxdur. Müəlliflərin fikrincə nikelin koordinasiya sferasında diiminofosforan liqandları başqa liqandlar tərəfindən tədricən sıxışdırılıb çıxarılır və unikal vahid tipli aktiv formaya gətirilir.

Aparılan digər tədqiqatlarda [122] üç müxtəlif tərkib nikel katalizatorları NiF₂, NiCl₂(PCy₃)₂ və [Ni(MeCN)₆][BF₄]₂ iştirakında, [C₄mim][Cl]/AlCl₃ ion mayesində birgəkatalizator kimi EADX – dən istifadə etməklə, aromatik həlledicilər mühitində etilenin oliqomerləşmə prosesi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nikel komplekslərinin təbiəti katalizatorun aktivliyinə və selektivliyinə təsir göstərir. NiF₂ və NiCl₂(PCy₃)₂ katalizatorları iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulu əsasən dimer və trimer fraksiyalarından, [Ni(MeCN)₆][BF₄]₂ katalizatoru iştirakında isə yalnız dimerlərdən ibarət olmuşdur (cədvəl 1.4). [Ni(MeCN)₆][BF₄]₂ nikel kompleksi iştirakında alınan buten fraksiyasında 1-C₄ miqdarı 83% təşkil edir. Həmçinin göstərilmişdir ki, 1-C₄ – ün selektivliyi və etilenin çevrilməsi sistemdə təzyiq yüksəldikcə artır.

İkifazlı sistemlərdə ((PPh₃)₂NiCl₂ və (PPh₃)₂NiBr₂) nikel kompleksləri iştirakında etilenin selektiv oliqomerləşməsi prosesi həm [C₄mim][Cl]/AlCl₃ ion mayesi iştirakında, həm də

ion maye və üzvi həlledicilərdən istifadə etməklə tədqiq olunmuşdur [123]. Hər iki kompleksin heptan və toluol mühitində aşağı aktivlik göstərməsinə baxmayaraq, iki fazalı sistemlərdə ion maye və üzvi həlledicilərin iştirakında yüksək aktivlik göstərdikləri müəyyən edilmişdir. Alınan məhsul əsasən C₄ və C₆ olefinlərindən ibarət olmuşdur. Prosesə temperaturun təsirini öyrənmək üçün etilenin oliqomerləşmə prosesi 0-60°C temperatur intervalında aparılmışdır.

Cədvəl 1.4.

Nikel tərkibli müxtəlif katalizatorlar iştirakında etilenin [C₄mim][Cl]/AlCl₃ ion mayesində oliqomerləşməsi

Katalizator	Aktivlik*	T, °C	Olefinlərin paylanması, %		
			1-C ₄	buten-2	heksenlər
NiF ₂	326	25	18	49	33
NiCl ₂ (Pcy ₃) ₂	7595	-10	10	53	37
[Ni(MeCN) ₆ [BF ₄] ₂]	1731	-10	83	17	-

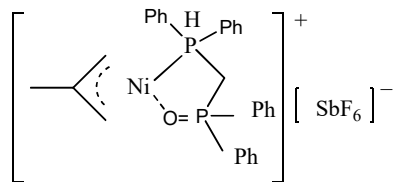
* mol oliqomer / mol Ni × s⁻¹

İkifazlı sistemlərdə optimal şəraitdə (313 K temperaturda və 0.5 MPa etilen təzyiqində) bu katalizatorların aktivliyi 24 × 10³ mol C₂H₄/mol Ni olmuşdur. Reaksiya temperaturu 273 K olduqda C₄ miqdarı maksimum 60% təşkil etdiyi halda, 40 °C-də çıxım azalır. Bu zaman C₆ fraksiyasının miqdarı artaraq 67%-ə çatır. Müəyyən edilmişdir ki, bu katalizatorlar ən yaxşı aktivliyi DEAX:Ni=400 mol nisbətində göstərilir. Yüksək aktivlik və stabillikləri sayəsində bu katalizatorlar aktivliyini dəyişmədən ion maye mühitində 3 dəfə təkrar istifadə olunmuşdur. Analizin nəticələri göstərmişdir ki, alınan oliqomerlər əsasən daxili, şaxələnmiş və α-olefinlərdən ibarətdir. Buten-1 və heksen-1 – in faizlə miqdarı müvafiq olaraq 7% və 2% təşkil edir. Qalan oliqomerlər isə daxili və şaxələnmiş quruluşa malik olmuşdur.

Başqa bir qrup tədqiqatçılar tərəfindən [124] nikel kompleksləri etilenin butenlərə selektiv oliqomerləşməsi üçün istifadə

olunmuşdur. Zəif turşu xassəli $[C_4mim]Cl/AlCl_3/EADX$ (nisbət 1:1,2:0,25) ion mayesində həll edilmiş $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2$ katalizatorun iştirakında 100% çıxımla butenlər alınmışdır. Oliqomerləşmə prosesi mənfi 283 K – də 18 bar etilen təziyində aparılmışdır. Alınan oliqomer məhsul əsasən butenin izomerlərindən ibarət olmuşdur. Eyni zamanda müvafiq şəraitdə bu komplekslər iştirakında butenin dimerləşməsi prosesi də aparılmışdır [125]. Etilenin oliqomerləşməsində olduğu kimi alınan məhsul hekseenin izomerlərindən ibarət olmuşdur (39 ± 1 % dimetilheksen, $56\pm 2\%$ monometilhepten və $6\pm 1\%$ okten-1).

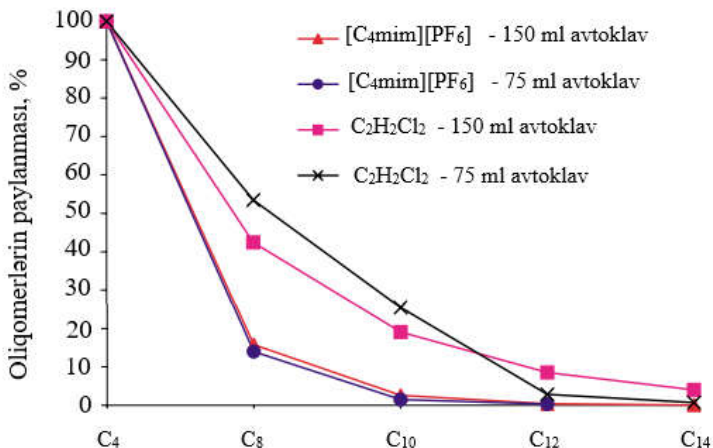
İmidazolium heksaflüorofosfat ion mayeləri bir çox reaksiyalarda özünü inert həlledicilər kimi aparır. Buna görə də bu ion mayeləri keçid metal katalizatorlar üçün polyar, zəif koordinasiya olunmuş mühit kimi istifadə olunurlar. İş [126,127]-də $[C_4mim][PF_6]$ ion mayesində (η^3 -metallil) [bis(difenilfosfino)metanmonoksid- κ^2 -P,O] nikel(II) stibium heksaflüorat ($[(\text{mail}) Ni(dppmO)][SbF_6]$) kompleksinin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq olunmuşdur.



Katalitik sistemlər heksaflüorofosfat ion mayelərini $[C_4mim][PF_6]$ otaq temperaturunda ($[(\text{mail})Ni(dppm)][SbF_6]$) ilə qarışdırmaqla alınmışdır. Etilenin oliqomerləşmə prosesi həm $[C_4mim][PF_6]$ ion mayesində, həm də dixlormetanda iki müxtəlif tutumlu reaktorda aparılmış və alınan nəticələr müqayisəli şəkildə təhlil edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, eyni şəraitdə ikifazlı mühitdə katalizatorun aktivliyi daha yüksəkdir. Bununla yanaşı $[C_4mim][PF_6]$ ion mayesində selektivlik dixlormetana nisbətən daha çox olmuşdur. Belə ki, C_6 fraksiyasında hekseen -1-ə görə selektivlik $[C_4mim][PF_6]$ ion mayesində 91,3% olduğu halda

$C_2H_2Cl_2$ mühitində 84,2% təşkil etmişdir. İon mayesi həlledici kimi istifadə edildikdə daxili heksenlər az alınır və bu etilenin oliqomerləşmə məhsulunun ion mayesində olduqca az həll olması ilə izah edilir. İkifazlı sistemdə formalaşmış α -olefinlər dərhal üzvi təbəqəyə ekstraksiya olunur və bununla da alınan məhsulun Ni mərkəzində izomerləşməsinin qarşısı alınır. $[C_4mim][PF_6]$ ion mayesində və dixlormetanda $[(mail)Ni(dppm)][SbF_6]$ katalizatoru ilə etilenin oliqomerləşməsinin digər maraqlı tərəfi alınan oliqomerlərin molekul kütlə paylanmasının müxtəlif olmasıdır (şəkil 1.29). Bunu başa düşmək üçün tədqiqatçılar tərəfindən eyni şəraitdə müxtəlif həlledicilərdə etilenin həll olması göstərilən metoddan [128] istifadə edilməklə ölçülmüşdür. Təzyiq 5 MPa olmaqla, 298 K temperaturda, 10 ml dixlormetanda 6,51qr etilen həll olduğu halda, eyni şəraitdə $[C_4mim][PF_6]$ ion mayesində 1,1qr etilen həll olduğu müəyyən edilmişdir. Oliqomerləşmə prosesində β -eliminasiyadan fərqli olaraq etilenin Me – C rabitəsinə daxil olma sürəti onun mühitdəki qatılığından asılıdır. Ona görə də etilenin az həll olması onun mühitdə (aktiv mərkəzlərdə) qatılığının azalmasına səbəb olur ki, bu da prosesdə aşağı molekul kütləsinə malik olefinlərin alınması ilə nəticələnir.

Etilenin oliqomerləşməsi prosesində aktivlik göstərən heterogenləşdirilmiş bis $[N-(2 - \text{metil piperidinilhidroxlörüd-4-metil}) \text{fenolyat}]$ sirkonium dixlorid (MK1) üzvi həlledicilərdən istifadə olunmadan sintez olunmuş $[(C_2H_5)_3NH]^+[AlCl_4]^-$ ion mayesi iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi aparılmış və alınmış nəticələr cədvəl 1.5-də verilmişdir [129]. Oliqomerləşmə prosesi zamanı alınmış oliqomer məhsul həlledici kimi istifadə olunan ion mayesindən ayrılaraq onun üzərində təbəqə şəklində toplanır. Oliqomer məhsul sadə dekantasiya yolu ilə ion mayesi və onda həll olmuş katalizatorun ayrılır. Reaktorda qalan ion mayesində həll olmuş katalizator üzərinə AÜB əlavə olunaraq etilenin təkrar oliqomerləşmə prosesi aparılır. İon mayesi iştirakında birgə katalizator kimi DEAX, EASX və EADX istifadə olunmuşdur.



Şəkil 1.29. Müxtəlif həcmli reaktorlarda ion mayesi ([C₄mim][PF₆]) və C₂H₂Cl₂ alınan alınan oliqomer məhsulların paylanması.

Müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş ion mayesi iştirakında birgəkatalizator və sirkonium birləşməsi əlavə olunmadan etilenin oliqomerləşməsi prosesi getmir. Eyni zamanda MK1 sirkonium kompleksi və birgəkatalizator kimi DEAX istifadə edildikdə alınmış kompleks katalitik sistem ion maye mühitində etilenin oliqomerləşməsi prosesində katalitik aktivlik göstərmir. İon mayesində həll edilmiş MK1 sirkonium kompleksi üzvi həlledicilərə nisbətən etilenin oliqomerləşməsi prosesində yüksək katalitik aktivlik göstərir. İon mayesi iştirakında alınan oliqomer məhsul əsasən etilenin C₄-C₈ oliqomerlərindən ibarətdir. Cədvəl 1.5 - dən görüldüyü kimi, EASX iştirakında C₄-C₈ fraksiyasının miqdarı oliqomerləşmənin təkrar iki tsiklində müvafiq olaraq 88,7 və 88,9% təşkil edir. Birgəkatalizator kimi, EADX istifadə edildikdə isə C₄ və C₆ oliqomerlərin miqdarı nisbətən azalır. Bu zaman alınan oliqomer məhsulda C₄-C₈ fraksiyasının miqdarı oliqomerləşmənin təkrar iki tsiklində müvafiq olaraq 69,4 və 70,9% təşkil edir.

Cədvəl 1.5.

[[C₂H₅)₃NH]⁺[AlCl₄]⁻ ion mayesi və MK1 iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesinin nəticələri (reaksiya şəraiti: [[C₂H₅)₃NH]⁺[AlCl₄]⁻ ion mayesi - 13 q, katalizator - 0,35 q, etilenin təzyiqi – 2,8 MPa, reaksiya temperaturu 70⁰C, vaxt - 1 saat, katalizatorun aktivliyi q oliqomer / q Zr s⁻¹).

№	AÜB	Aktivlik	Oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanması, %					
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄ ≥
1	-		reaksiya getmir					
2	EASX	1120	35,6	30,4	22,7	8,3	3	-
3*	EASX	1190	36,2	31,8	20,9	8,7	2,4	-
4	EADX	730	23,2	25,8	20,4	15,6	9,2	5,8
5*	EADX	720	24,9	26,8	19,2	14,3	9,8	5,0
6	DEAX		reaksiya getmir					

**Təcrübə 3 və 5 müvafiq olaraq EASX və EADX iştirakında eyni katalitik sistemdə aparılmışdır.*

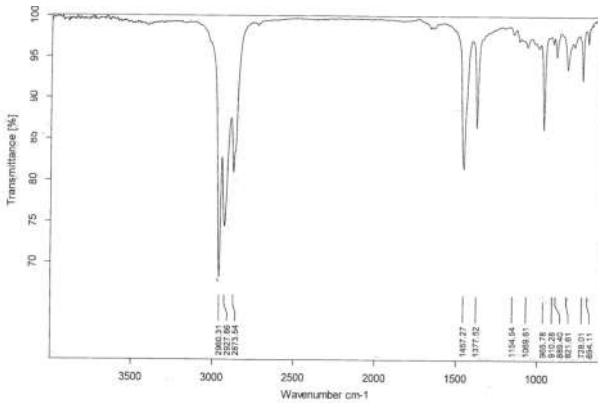
Müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş sirkonium kompleksləri iştirakında etilenin ion mayələrində oliqomerləşməsindən alınan oliqomer məhsul üzvi həlledicilərdən fərqli olaraq əsasən şaxəli quruluşlu və daxili ikiqat rabitəli olefinlərdən ibarətdir. Sirkonium birləşməsi və birgəkatalizator kimi EASX istifadə etməklə ion maye mühitində alınmış oliqomer məhsulun İQ spektri şəkil 1.30 - da verilmişdir. Spekrtdən görüldüyü kimi, alınan oliqomer məhsul əsasən daxili ikiqat rabitəli (965 sm⁻¹) olefinlərlə vinilidən rabitəli (889 sm⁻¹) olefinlərin qarışığından ibarətdir. Xətti α – olefinlərə aid 910 sm⁻¹ C – H rabitəsinin deformasiya rəqslərinə aid udulma zolağının intensivliyi vinilidən və daxili ikiqat rabitəli olefinlərlə müqayisədə nisbətən azdır. Alınmış oliqomer məhsulun İQ spektrinin udulma zolaqlarının optiki sıxlıqlarına əsasən müxtəlif qrupların bir – birinə nisbətləri və şaxələnmə dərəcəsi hesablanmış [130] və aşağıda verilmişdir.

- $CH_3 / 1000CH_2 = 188 D_{1380} / D_{720} = 343$
- $trans - CH = CH - / 1000CH_2 = 19 D_{970} / D_{720} = 34$
- $CH_2 = CH - / 1000CH_2 = D_{910} / D_{720} = 0,4$
- $CH_2 = C - / 1000CH_3 = 87,5 D_{890} / D_{1380} = 30$

- Şaxələnmə dərəcəsi = trans $\frac{-CH=CH-}{1000CH_3} +$

$$\frac{CH_2=CH-}{1000CH_3} + \frac{CH_2=C-}{1000CH_3} - 1 = 34 + 0,4 + 30 = 64,4$$

Aparılmış tədqiqatlardan göründüyü kimi, etilenin oliqomerləşmə prosesi ion maye mühitində aparıldıqda alınan oliqomer məhsul əsasən şaxəli quruluşlu daxili ikiqat rabitəli olefinlərdən ibarət olur.



Şəkil 1.30. İon maye mühitində alınmış oliqomer məhsulun İQ spektri.

İon mayələrinin etilenin oliqomerləşmə prosesində katalizatorlar kimi tətbiqi. İon mayeləri oliqomerləşmə prosesində həlledici kimi istifadə olunmaqla yanaşı həm də katalizator kimi istifadə olunurlar. İlk dəfə 1993 – cü ildə ion mayələrindən aşağı molekül kütləli olefinlərin oliqomerləşməsi prosesində katalizator kimi istifadə olunmuşdur. Aparılan bu tədqiqatlar sırasında

katalizator əlavə olunmadan turşu xassəli 3 fərqli ion mayesinin (butilpiridinium hidroxlorid/ AlCl_3 (1:2); piridinium hidroxlorid/ AlCl_3 (1:2) və $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]/\text{AlCl}_3$ (2:3)) iştirakında etilenin və propilenin çevrilməsi prosesi tədqiq edilmişdir [131]. $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]/\text{AlCl}_3$ ion maye sisteminin turşu xassəli butilpiridinium hidroxlorid/ AlCl_3 ion maye sisteminə nisbətən C_4 və C_6 karbohidrogenlərə görə daha çox yüksək selektivliyə və katalitik aktivliyə malik olduğu göstərilmişdir. Katalizator kimi xloralüminat və alkilxloralüminat ion mayələrinin alkenlərin kation oliqomerləşməsini apardığını müəyyən edilmişdir [132]. Onlar göstərmişdir ki, olefinləri 1-alkil-3-metilimidazoliumxlorid/ AlCl_3 ion mayesindən keçirdikdə oliqomer məhsullar alınır. Alınmış oliqomer məhsullar ion mayələrində pis həll olurlar və üzvi faza kimi ion maye üzərində ayrılırlar.

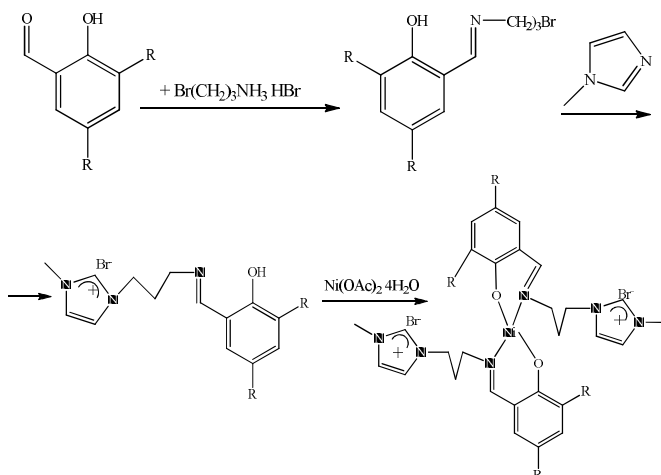
Katalizator kimi xloralüminat tipli ion mayələrinin istifadə etməklə etilen və okten – 1 – sırası olefinlərin oliqomerləşmə prosesi $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{EADX}$ (1:1,1:0.1) tərkib ion mayesində, 60 °C temperaturda aparılmışdır [133]. Etilenin oliqomerləşməsi nəticəsində alınan məhsul 25% dimer, 36% trimer və 6% tetramer, oktenin oliqomerləşməsi nəticəsində alınan məhsul isə 3% dimer və 1 % isə trimer fraksiyasından ibarət olmuşdur. Okten – 1 – in oliqomerləşmə prosesi 16 saat müddətində aparılmış, çevrilməsi cəmi 8 % təşkil etmişdir. Həmçinin alkil zəncirində SO_3H qrupu saxlayan imidazolium tipli ion mayələri müxtəlif olefinlərin oliqomerləşməsi prosesində həm katalizator həm də həlledici rolunu oynayaraq təkrar istifadə oluna bilən turşu xassəli katalizatorlar kimi istifadə olunmuşdur [134]. Oliqomerləşmə prosesində yüksək çevrilmə və selektivlik ilə şaxələnmiş olefinlər alınmışdır.

Zəif Lüis əsaslarını (NPh_3 , PPh_3 , BiPh_3 , Ph - fenil) xloralüminat tipli ion mayələrinə əlavə etdikdə Ni birləşmələri iştirakında α – olefinlərin ikifazlı selektiv oliqomerləşməsi prosesində effektiv birgəkatalizatorlar əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir [135]. Trifenil bismut əlavə olunmuş $[\text{N-metilpirrolidinium}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ ion mayesi və nikel birləşməsindən ibarət katalitik

sistemlər iştirakında etilenin dimerləşmə məhsulunun çıxımı 62,7 – 81,7% təşkil edir. Eyni zamanda bu sistemlər buten – 1 – in və heksen – 1 – in dimerləşməsi üçün yüksək selektivliyə malik olmuşdur.

İon mayeləri üzərində bərkidilmiş nikel kompleksləri iştirakında iki fazalı sistemlərdə etilenin oliqomerləşməsi prosesi öyrənilmişdir. İlk dəfə immobilizə olunmuş ion mayeləri strategiyası heterogen metallosen və postmetallosen katalizatorlar iştirakında olefinlərin polimerləşməsi üçün istifadə olunmuşdur [136]. Alkil xloralüminat ion mayesi kimi 1-(3-trietoksilil)propil-3-metilimidazolium üzərində immobilizə olunmuş Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , FI–Ti və Sal–Ti kompleksləri amorf silisium oksid mezoporları üzərində yerləşdirilmişdir. Bu komplekslər iştirakında etilenin polimerləşməsi aparılmış və müxtəlif xassələrə malik polietilen nümunələri alınmışdır.

Bu sahədə aparılan digər tədqiqatlar sırasında [137] ion mayelərinin üzərində bərkidilmiş bis (salisilaldimin)Ni(II) kompleksləri sintez edilmiş və onların iştirakında ikifazalı sistemlərdə etilenin oliqomerləşməsi prosesi aparılmışdır. Salisil aldehydinin müxtəlif törəmələri ilə propilaminhidrobromidlərin reaksiyası nəticəsində aşağıdakı sxem üzrə bis(salisilaldimin)Ni(II) kompleksləri sintez edilmişdir.



Müəyyən edilmişdir ki, DEAX iştirakında hər iki kompleks etilenin oliqomerləşmə prosesində yüksək aktivliyə malikdir. Bu halda etilenin oliqomerləşmə məhsulu əsasən C₄, C₆, C₈ olefinlərdən ibarətdir. Bu tipli komplekslər iştirakında, katalitik sistem komponentlərin DEAX/Ni=290/1 nisbətində, 25°C-də katalizatorun aktivliyi 41800 mol C₂H₄ / mol Ni s⁻¹ olmuşdur. Oliqomer məhsul 13,3 % butenlərdən, 50,8% heksenlərdən, 31,6% oktenlərdən və 4,3% daha yüksək molekul kütləli oliqomerlərdən ibarət olmuşdur. Alınmış oliqomerlərin əsasən daxili ikiqat rabitəli oliqomerlərdən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir. Komplekslər Al/Ni=400/1 nisbətində ən yüksək aktivlik göstərərək, məhsuldarlıq 49300 mol C₂H₄/mol Ni s⁻¹ təşkil etmişdir. Katalizator etilenin oliqomerləşmə prosesində üç tsikldə təkrar istifadə edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, katalizatorun aktivliyi üçüncü tsikldə cüzi azalır, oliqomer məhsulun tərkibi isə praktiki olaraq dəyişmir.

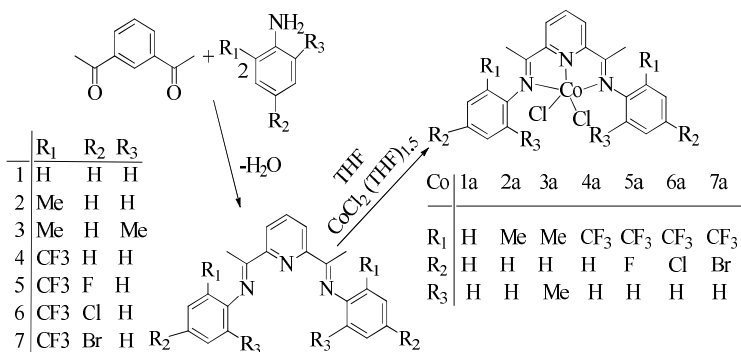
Ədəbiyyat mənbəyində [138] dəmir və kobaltın aşağıda göstərilən asetonitril kompleksləri alınmış və onların iştirakında katalitik sistemin komponenti kimi [C₄mim[Cl]/AlCl₃ ion mayesinin iştirakında, 2,2,4 – trimetilpentan həlledicisində ikifazlı sistemlərdə etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir.



Oliqomerləşmə prosesində birgəkatalizator kimi DEAX, TEA, EADX və MAO-dan istifadə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu komplekslər nikel tərkibli analoqlarına nisbətən aşağı aktivlik göstərirlər. Dəmir əsasında sintez olunmuş kompleksdən və DEAX birgəkatalizatorundan ibarət katalitik sistemin iştirakında [C₄mim[Cl]/AlCl₃ ion mayesi mühitində 50 °C temperaturda katalizatorun aktivliyi 19500 mol etilen/mol Fe×saat olmuşdur. Reaksiya məhsulu etilenin dimerlərindən (79 %) və

trimerlərindən (19 %) ibarət olmuşdur. Alınan dimer və trimer fraksiyası əsasən daxili ikiqat rabitəli olefinlərdən təşkil olunmuşdur. Dəmir əsasında kompleks iştirakında birgəkatalizator kimi MAO istifadə edildikdə, Al/M=200mol nisbətində, 30 °C reaksiya temperaturda katalizatorun aktivliyi 415 mol etilen / mol Fe s⁻¹ təşkil edir. Bu halda reaksiya məhsulunun tərkibində butenlərin miqdarı 92,7 % və buten-1-ə görə selektivlik 95,8 % olmuşdur. Kobalt əsasında kompleks iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesində maksimal aktivlik birgəkatalizator kimi EADX - dən istifadə edildikdə və Al/Co =200 mol nisbətində müşahidə edilmişdir. Bu halda 50°C temperaturda katalizatorun aktivliyi 33200 mol etilen / mol Co s⁻¹ təşkil etmişdir. Alınan oliqomer məhsul 66,7 % buten, 30 % heksen və 3,4% okten və daha yüksək molekulyar kütləli oliqomerlərdən ibarət olmuşdur. Birgəkatalizator kimi MAO-dan istifadə edildikdə Al/Co=200 mol nisbətində 50 °C temperaturda katalizatorun aktivliyi 668 mol etilen / mol Co s⁻¹ təşkil etmişdir. Bu zaman alınan oliqomer məhsul əsasən etilenin dimer fraksiyasından (98 %) ibarətdir və bu fraksiyanın tərkibində buten-1 – in miqdarı 96,0% təşkil edir.

Ədəbiyyat mənbələrində [139,140] müxtəlif elektronakseptor əvəzediciləri olan bis(imino)piridin kobalt (II) kompleksləri sintez edilmiş və onların iştirakında [C₄mim[Cl]/AlCl₃ ion mayesində iki fazalı sistemdə aktivator kimi MAO istifadə etməklə etilenin oliqomerləşmə reaksiyası tədqiq olunmuşdur (cədvəl 1.6).



Müəyyən edilmişdir ki, katalitik sistem komponentlərinin mol nisbətini artırılması (600-1000 Al/Co mol) katalizatorun aktivliyinin azalmasına (15300 mol etilen / mol Co s⁻¹ – dan 300 mol etilen/ mol Co s⁻¹ – a kimi) və alınan məhsulda buten fraksiyasının tərkibində 1-C₄ – ün miqdarının 98.3% - ə kimi yüksəlməsinə səbəb olur.

Tərkibində CF₃, F, Cl və Br əvəzedici qruplar saxlayan katalitik sistemlər bu katalitik sistemlərə nisbətən daha aktiv olmuşdur. Qeyd olunan qruplara malik komplekslər ion mayesində yüksək katalitik aktivlik göstərməklə yanaşı buten fraksiyasına görə 90% - dən yüksək selektivlik göstərmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi eyni kompleks (1a) iştirakında 50°C temperaturda məhsuldarlıq ion mayesi iştirakı olmadan 1200 mol etilen / mol Co s¹ təşkil edir və alınan oliqomer məhsulun tərkibi 63.7% buten (1-C₄ – 96.8%) 36.3% heksen və daha yüksək olefinlərdən ibarət olmuşdur.

Cədvəl 1.6.

Bis(imino)piridin kobalt katalizatorları iştirakında etilenin oliqomerləşməsi [125] (şərait: kompleks – 10 µmol, ion mayesi – 3 ml, həlledici – 20 ml toluol, etilenin təzyiqi – 1 MPa, təcrübə №9-da ion mayesi istifadə olunmayıb)

№	Katalizator	T, °C	Al/Co	Katalitik aktivlik	C ₄ , %	1-C ₄ , %	C ₆ , %
1	1a	30	600	4300	98.5	84.1	1.5
2	2a	30	600	6000	96.0	87.0	4.0
3	3a	30	600	5300	94.8	79.2	5.2
4	4a	30	600	9800	96.8	80.1	3.2
5	5a	30	600	15300	95.6	80.1	4.4
6	5a	30	600	17000	96.3	85.7	3.7
7	6a	30	600	13700	96.0	83.6	4.0
8	7a	30	600	10400	96.5	83.2	3.5
9	1a	50	600	1200	63.7	96.9	36.3

Göstərilmişdir ki, katalitik sistem komponentlərinin Al/Co=600 mol nisbətində, 30°C reaksiya temperaturunda, 1

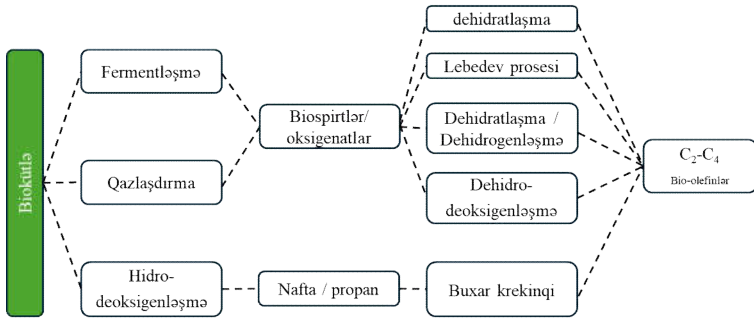
MPa etilen təzyiqində əvəzedicilərin elektronoakseptor qabiliyyətindən asılı olaraq katalizatorun aktivliyi 1200-15300 mol etilen / mol Co s⁻¹, buten fraksiyasının miqdarı 94.8-98.5% (1-C₄ = 79.2-87%) təşil etmişdir. Reaksiya temperaturunun artırılması katalizatorun aktivliyinin yüksəlməsinə, buten fraksiyasının miqdarının azalmasına səbəb olur. Belə ki, R¹=CF₃, R²=F, R³=H əvəzediciləri əsasında sintez olunmuş kobalt kompleksləri (5a) iştirakında reaksiya temperaturunun 10-50⁰C – yə kimi artırılması katalizatorun aktivliyinin 1700 mol etilen / mol Co s⁻¹- dan 6200 mol etilen / mol Co s⁻¹ – a kimi artmasına, buten fraksiyasının miqdarının 97.2% - dən 98.4% - ə kimi yüksəlməsinə səbəb olur. Temperaturun artırılması isə 1-C₄ miqdarının 89.3% - dən 67.1% kimi azalmasına gətirib çıxardır. Bu halda alınan oliqomer məhsulun tərkibinin 10.6% - i daha yüksək molekulyar kütləli oliqomerlərdən ibarət olmuşdur. Al/Co mol nisbətindən sonrakı artımı katalizatorun aktivliyinin azalması ilə nəticələnir. Al/Co aşağı mol nisbətlərində (200 – 400) isə katalizatorun aktivliyi aşağı olur və 4800 – 8600 mol etilen/mol Co saat təşkil edir. Lakin bu şəraitdə oliqomer məhsulun tərkibində buten fraksiyasının miqdarı və buten 1-ə görə selektivlik artaraq 95,8% təşkil edir.

Aparılmış tədqiqatlardan belə nəticə çıxartmaq olar ki, digər sahələrdə olduğu kimi ion mayeləri katalizdə, o cümlədən olefinlərin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi proseslərində geniş istifadə edilməsi böyük maraq kəsb edir. Oliqomerləşmə prosesini ion mayelərində aparılması alınan oliqomer məhsulu katalizatorun asanlıqla, sadə dekantasiya yolu ilə ayırmağa imkan verir. Eyni zamanda ion mayeləri iştirakında alınan oliqomer məhsul əsasən aşağı molekulyar kütləli və izoquruluşlu olefinlərdən ibarət olur.

1.1.3.4. Biokütlədən olefinlərin alınması

Dünyada olefinlərə olan tələbatın durmadan artması onların neft məhsullarından başqa biokütlədən alınması sahəsində tex-

noloji irəliləyişlərin meydana gəlməsinə səbəb oldu ki, bu da biokütlədən alınan xammaldan yüngül olefinlərin (əsasən etilen və propilen) istehsalına imkan yaratdı [141,142]. Ümumiyyətlə, biomənşəli olefinlərin alınması əsasən biokütlədən alınan ara məhsullardan, daha dəqiq desək, spirtlərdən, diollardan və digər oksigenatlardan sintez prosesinə əsaslanır. Bu ara məhsullar, əksər hallarda, fermentləşmə, hidrodeoksigenləşdirmə və ya qazlaşdırma prosesləri əsasında əmələ gəlir [1] (şəkil 1.31).

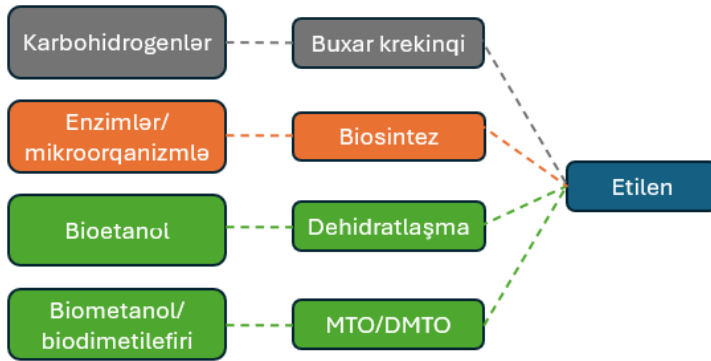


Şəkil 1.31. Biokütlədən olefinlərin alınması yolları.

Etilen. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, nafta əsaslı xammaldan istifadə edilərək piroliz ilə etilen istehsalı ən geniş istifadə olunan prosesdir. Piroliz prosesi böyük miqdarda enerji tələb edir ki, bu da istehsal xərclərini artırır və ətraf mühitə ciddi şəkildə təsir edir. Bu proseslərin əsasında istifadə olunan texnologiyaların səmərəliliyini artırmaq üçün dəyişikliklər aparılmaqla yanaşı istehsal xərclərini azaltmaq və məhdud xammal resurslarını əvəz etmək məqsədilə yeni istehsal metodları araşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, etilen ənənəvi neft kimya məhsullarından başqa bərpa olunan xammal mənbələrindən, məsələn, bitkilərdən, mikroorqanizmlərdən və bio-spirtlərdən (şəkil 1.32) effektiv şəkildə istehsal edilə bilər.

Etilenin biosintezi, bitkilər tərəfindən istehsal olunan vacib bir hormon iştirakında baş verdiyi üçün təbii bir prosesdir [143]. ACC sintezi və oksidasi, metionindən başlanaraq ACC (1-ami-

notsiklopropan-1-karbon turşusu) və SAM (S-adenozil metionin) vasitəsilə etilen istehsalını təmin edən iki vacib fermentdir. Bu proses, Yang dövrü adlanan bir zəncirlə həyata keçirilir və üç ardıcıl reaksiya mərhələsindən - metionin SAM sintazı enzimi tərəfindən SAM-a çevrilməsi; ACC sintazı enzimi tərəfindən SAM-i ACC-ə çevrilməsi və ACC oksidazı enzimi tərəfindən ACC-nin etilenə çevrilməsindən ibarətdir. Bu mərhələlərdə karbon



Şəkil 1.32. Müxtəlif metodlar əsasında etilenin alınması [1].

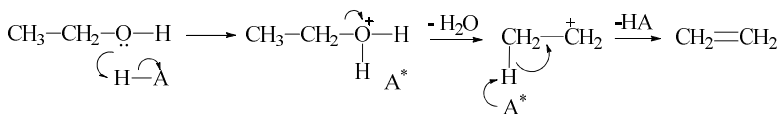
dioksid və sianid turşusu da alınır (şəkil 1.33) [144]. Mikroorqanizmlər - bakteriyalar və göbələklər, həmçinin metionindən 2-keto-4-metiltiobutrat turşusu formalaşma yolu ilə və ya α -ketoqlutar turşusuna çevrilməsi vasitəsilə etilen istehsal edə bilirlər [145-148]. Biosintez texnologiyası hələ də başlanğıc mərhələlərində olmasına baxmayaraq, son araşdırmalar göstərmişdir ki, bu proseslərin məqsədi etilen istehsalı potensialını yüksəltməkdir. Lakin prosesdə xərcləri azaltmaq, məhsuldarlığı artırmaq və məhsulun ayrılmasını yaxşılaşdırmaq məqsədi ilə əlavə tədqiqatlar tələb olunur. Biotexnoloji proseslərdəki irəliləyişlər məhsuldarlığı artırmaq və xərcləri azaltmaqla gələcəkdə etilenin biosintez üsullarının inkişafını təmin edə bilər [1,149].

1. Metionin $\xrightarrow{\text{SAM sinteza enzimi}}$ SAM
2. SAM $\xrightarrow{\text{ACC sinteza enzimi}}$ ACC
3. ACC $\xrightarrow{\text{ACC oksidaz enzimi}}$ Etilen

Şəkil 1.33. Etilenin biosintezi prosesinin mərhələləri.

Sellüloza, qarğıdalı, şəkərqamışı və s. əsasında alınan etanol etilenin istehsalı üçün əsas biokütlə mənbəyi sayılır [149]. Bir çox beynəlxalq şirkətlər etilenə olan tələbatı nəzərə alaraq [150,151] onun istehsalı üçün etanolun dehidratlaşması istiqamətində aparılan tədqiqatlara diqqəti artırmışlar [152-154]. Hər bir şirkət bu prosesə müvafiq spesifik texnologiyalar işləyib hazırlamışdır. Ümumilikdə götürdükdə etanolun dehidrogenləşmə prosesi iki mərhələdən ibarətdir: etanolun dehidratlaşması və alınan məhsulların təmizlənməsi [150]. Biomənşəli etanol fermentləşmə prosesləri vasitəsilə istehsal edilir ki, bu zaman şəkərlər selektiv şəkildə etanola çevrilir. Proses az miqdarda yan məhsulun formalaşması ilə müşahidə olunur [155]. Bununla belə, şəkər istehsalı xərclərinin çox olması onların tətbiqini məhdudlaşdırır [151,156]. İstehsal xərcləri nisbətən ucuz olan sellüloza, hemiselüloza və liqnoselüloza kimi xammallar daha çox diqqət cəlb etməsinə baxmayaraq onların birbaşa etanola çevrilməsində çətinliklər mövcuddur. Buna görə də onların sənayedə tətbiqi yetərli şəkildə həyata keçirilə bilməmişdir [157].

Biomənşəli etanolun dehidratlaşması endotermik reaksiyadır və nisbətən mülayim temperaturda (453–773 K), katalizator iştirakında baş verir. Bu prosesin mexanizmi bir neçə mərhələdən ibarət olub şəkil 1.34 – də verilmişdir [151]. Biomənşəli etanolun etilenə dehidratlaşması üçün ən uyğun katalizatorun seçilməsi mühüm əhəmiyyət kəsb edir ki, bu da reaksiyanın temperaturunu aşağı salmağa və katalizatorun aktivliyinin itirilməsi ilə nəticələnən koksun əmələ gəlməsi kimi problemləri aşmağa kömək edir [150,151].



Şəkil 1.34. Biomənşəli etanolun etilənə dehidratlaşması prosesinin mexanizmi.

Son illərdə bu reaksiyada məqsədli məhsulun selektiv alınmasına səbəb olan seolitlər və silikoalüminofosfatlar kimi turşu katalizatorları geniş istifadə edilmişdir. Bu katalizatorlar yüksək çevrilmə və selektivliyə malik olmaqla yanaşı, tez-tez regenerasiya tələb edirlər [151,158]. Silikoalüminofosfat katalizatorları bu reaksiyada əhəmiyyətli dərəcədə aktiv olub, 523 K - də etilənə görə 97,6% selektivliyə malikdirlər. Manqan əlavə olunmuş Mn-SAPO-34 katalizatoru iştirakında 613 K - də isə 97,8% selektivliklə məqsədli məhsul alınmışdır [1,159,160]. Bununla yanaşı, modifikasiya edilmiş HZSM-5 və MCM-41 katalizatorları etilənə görə daha yüksək selektivliyə (98.6%) malik olurlar [1,161]. Bundan əlavə, Al₂O₃-MgO/SiO₂ kimi aluminium əsaslı katalitik sistemlərin yüksək çevrilmə və selektivlik nümayiş etdirmələrinə baxmayaraq (müvafiq olaraq 99,2 və 96,8%), regenerasiya tələb olunur [151]. Həmçinin Volfram əsaslı müxtəlif maddələr üzərində hopdurulmuş heteropolik turşular nisbətən aşağı temperaturda (453–523 K) yüksək selektivlik nümayiş etdirirlər [162]. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi etanolun dehidratlaşması endotermiki prosesdir və reaksiyanın temperaturu etilənin məhsuldarlığına nəzərə çarpan dərəcədə təsir edir. Bu proses üçün maqnezium və ya kalsium oksidləri kimi əsasi katalizatorlar da istifadə edilmiş və alınan nəticələr turşu katalizatorları ilə oxşar olmuşdur. Sindol adlı katalizator Halkon şirkəti tərəfindən 673–773 K - də yüksək çıxımla bioetanolun və ondan yüksək selektivliklə etilənin alınmasına görə kommersiya məqsədilə tətbiq olunmuşdur [150,163-165]. Ümumiyyətlə, etanolun etilənə çevrilməsi üçün seçilmiş ən ümidverici katalizatorların seçimi cədvəl 1.7 -də təqdim edilir [1].

Bioetanolum etilene dehidratlaşması üçün seçilmiş katalizatorlar

Katalizator	Etanolun çevrilməsi, %	Etilenin selektivliyi, %	Temperatur, K
Mn-SAPO-34	98.6	97,6	613
0.5%La-2%P-HZSM-5	99.9	98,7	513-553
H ₃ [P(W ₃ O ₁₀) ₄] · xH ₂ O	97.6	98,7	303
MgO-Al ₂ O ₃ /SiO ₂	98.8	97,5	723
Volfram turşusu	98.7	98,7	523

Metanol da biomənşəli xammal kimi yüngül olefinlərin alınması üçün istifadə olunur. Biometanol piroliz, biosintez, qazlaşdırma və elektroliz prosesləri vasitəsilə biokütlə tullantılarından istehsal edilir [166-169]. Onun əsasında olefinlərin alınması üçün mövcüd olan proses MTO (metoanolun olefinlərə çevrilməsi) adlanır və 1977 – ci ildə “Mobil Corporation” şirkəti tərəfindən bu sahədə aparılan çoxlu tədqiqatları ümumiləşdirilərək prosesin əsası qoyulmuşdur [170]. Prosesin elmi əsasları işlənib hazırlandıqdan sonra 2010 – cu ildə Çində ilk dəfə kömür əsasında yüngül olefinlərin istehsalı üçün zavod istifadəyə verilmişdir [167].

MTO prosesi 573-723 K temperaturda, turşu katalizatorları iştirakında reallaşır. MTO prosesinin mexanizmi ilə bağlı bir sıra təkliflər irəli sürülmüşdür və əksər nəticələr göstərir ki, reaksiya metanolun birbaşa çevrilməsi və metanol ilə etanın metilləşdirilməsi istiqamətində gedə bilər [171]. İstifadə olunan katalizatorlardan asılı olaraq MTO prosesi əsasında etilen və propilen alınabilir. Amma bu istiqamətdə aparılan tədqiqatların əksəriyyəti metanolun əsas məhsul kimi etilənə çevrilməsinə yönəlmişdir. Göstərilmişdir ki, SAPO katalizatorları və seolitlər iştirakında biomənşəli metanol seçici olaraq yüngül olefinlərə çevrilir. Belə ki, SAPO-34 iştirakında 623-698 K temperaturda etilen və propilənə görə seçicilik 59.8 % təşkil edir [172].

Biomənşəli olefinləri dimetil efirindən də almaq mümkündür. Bio-dimetil efiri piroliz və qazlaşdırma vasitəsilə liqnoselülozadan alınır. Yüngül olefinlərin alınması üçün istifadə olunan bu proses Almaniyada geniş miqyasda bir qurğuda tətbiq olunur [173-175]. Reaksiya seolit katalizatorları iştirakında aparılır və mürəkkəb mexanizmə malikdir. Proses yüksək temperaturda (996 K) və aşağı təzyiqdə (4 bar) aparılıqda alınan dimetil efiri etilenə (44.8%), propilenə (38.7%), butenlərə (7.6%) və digər yüngül qazlara çevirilir [176, 177].

Etilen istehsalı üçün həm karbohidrogen xammal mənbəyindən, həm də biokütlədən istifadə ilə mövcud proseslər müqayisəli şəkildə cədvəl 1.8 – də verilmişdir [1]. Son illərdə bu sahədə texnoloji irəliləyişlərə baxmayaraq, bioetilen istehsal prosesləri ənənəvi resurslar əsasında olan proseslərlə əvəz edə bilmir. Biosintez prosesləri yeni tədqiqat mövzudur, buna görə də onların sənaye tətbiqindən əvvəl xərcin azaldılması və məhsuldarlığın artırılması üzrə əlavə tədqiqatların aparılması vacibdir. Bioetanolin dehidratasiyası “yaşıl” etilen istehsalı üçün ən perspektivli alternativdir. Bu sahədə aparılan tədqiqatlar ən uyğun katalizatorun seçiminə, reaksiya temperaturunun azaldılmasına və etilenin çıxımının artırılmasına yönəldilmişdir. Etanolun dehidratlaşması artıq həyata keçirilmişdir. Bioetanolin dehidratlaşması üsulu ilə sənaye miqyasında etilen istehsalı üçün bioetanolin dehidratlaşmasının yeganə maneə bioetanolin mövcud olması və istehsalıdır. MTO və DMTO prosesləri də geniş şəkildə öyrənilmişdir və bu proseslərin kommersiya tətbiqləri ilə bağlı ümidverici nəticələr əldə edilmişdir. Eyni zamanda biometanol və bio-DME istehsalı da məhduddur. Lakin gələcəkdə bio-xammalın artımı bu problemi aradan qaldıra bilər. Bu sahədə aparılan gələcək tədqiqatlar bioəsaslı metodların tətbiqi ilə bağlı xərclərin azaldılmasına yönəlməlidir.

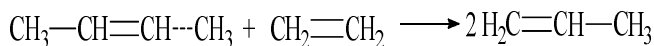
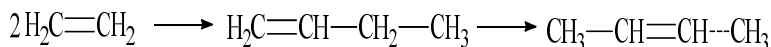
Etilenin alınması proseslərinin müqayisəsi

Proses	Piroliz	Biosintez	Bioetanol dehidratlaşması	MTO	DMTO
Xammal	Nafta	ACC/ SAM	Bioetanol	Bioetanol	Bio-DME
Şərait	948-973 K, atmosfer təzyiqi	Adi temperatur, aerob mühit	453-773 K	573-773 K, aşağı təzyiq	948-1023K aşağı təzyiq
Üstünlükləri	Tətbiq olunub	Selektiv istehsal	Bazar tələbatı üçün tətbiqi	Bazar tələbatı üçün tətbiqə yaxın olması	
Çatışmazlıqlar	Intensiv enerji sərfi, ətraf mühitə mənfi təsiri və məhdud xammal mənbəyi	Aşağı məhsuldarlıq	Məhdud bioetanol təchizatı	Məhdud bio-xammal istehsalı	
Etilenin çıxımı, %	30,5	-	98,7%	40,8	44,6

Propilen. Propilen ənənəvi olaraq karbohidrogenlərin krekinqi və pirolizi zamanı etilenin alınması proseslərində əlavə məhsul kimi alınır. Propilənə olan tələbat artdıqca, tədqiqatlar daha çox neft əsaslı xammalı əvəz etməklə biokütlə resurslarına əsaslanan, ekoloji cəhətdən təmiz proseslərə yönəlir. Bitki yağları və digər biokütlə məhsulları qazlaşdırma, metasintez, dehidrogenləşmə, fermentləşmə və krekinq kimi proseslər vasitəsilə biomənşəli propilen istehsalı üçün effektiv xammal kimi istifadə edilmişdir [178].

Biomənşəli etanol etilen istehsalı üçün dəyərli xammal olmaqdan başqa, propilen istehsalı üçün də istifadə edilə bilər. Belə ki, bio-etanoldan alınan etilen dimerləşmə və metasintez

reaksiyasına məruz qalaraq propilen alınır (şəkil 1.35) [179]. Bu prosesdə yalnız bio-etanoldan etilen deyil, həm də bio-butanolun dehidratlaşması ilə bio-butilen əldə edilə bilər [180]. Məlumdur ki, butanol, iki ilkin spirtin kondensləşməsi zamanı daha yüksək spirtlərin əmələ gəldiyi Guerbet prosesi vasitəsilə bio-etanoldan istehsal edilə bilər [181]. Bu məqsədlə əsas oksidlər etanolun butanola çevrilməsində aktiv olmuş və 84.8% seçiciliklə əldə edilmişdir [182]. n-Butanol fermentasiya yolu ilə də istehsal edilə bilər. Bu sahədə bir neçə şirkət artıq C₄ spirtlərinin istehsalı üçün biokimyəvi proseslər hazırlamışdır.



Şəkil 1.35. Metatezis yolu ilə propilenin formalaşması.

Butanoldan propilenin sintezinin digər bir üsulu alınan buten-1 – i buten – 2 – yə izomerləşir və daha sonra metatezis reaksiyası ilə propilenə və penten – 2 – yə çevirməklə həyata keçirilir [183]. Bundan əlavə, bio-etanoldan alınan etilenin oligomerləşmə/krekinqi ilə də propilen almaq mümkündür [184-186]. Son dövrlərdə birbaşa etanoldan propilenə çevirmə prosesi seolitlər [187-189] və metal oksid katalizatorları [190-192] kimi katalizatorlar üzərində araşdırılmışdır. Bu tədqiqatlarda məqsəd propilenə olan selektivliyi artırmaq və ən çox rast gəlinən yan məhsulları (etilen, butenlər və aromatik karbohidrogenlər) azaltmaq, katalizatorların stabilliyini yaxşılaşdırmaq və koks əmələ gəlməsini əngəlləməkdir. Mövcüd tədqiqatlarda propilen istehsalının çıxımı nadir hallarda 39,8%-dən çox olur [193].

Biokütlə əsasında alınan oksigenatların (poliollar, aldehidlər və ketonlar) katalitik reaksiyalar (hidrogenləşdirmə / dehidrogenləşdirmə) vasitəsilə karbohidrogenlərə çevrilməsi mümkündür. Bu məqsədlə katalizator kimi istifadə olunan keçid me-

tal oksidləri qliserol və digər C₃ oksigenli birləşmələri propilənə çevrilməsini təmin edir. Qliserol, biokütlədən fermentasiya, transefirəşmə və hidrogenoliz reaksiyaları vasitəsilə istehsal edilə bilən və ucuz başa gələn birləşmədir. Qliserolun propilənə katalitik çevrilməsi son dövrlərdə diqqət çəkən bir tədqiqat mövzudur. Qliseroldan aşağı molekullu karbohidrogenlərin (məsələn, etan, propan və propilen) WO₃/ZrO₂ və Pt/CeO₂ katalizatorları üzərində istehsalına dair tədqiqat işlərinin nəticələrinə patent alınmışdır [194]. Aparılan tədqiqat işləri zamanı qliserol fasiləsiz axın prosesində Ni və Fe–Mo metal katalizatorları ilə aktivləşdirilmiş karbon üzərində çevrilməsi tədqiq olunmuş və propilənə görə yüksək selektivlik əldə edilmişdir [1,195].

Ir/ZrO₂ və H-ZSM5 katalizatorları iştirakında iki mərhələdə, 523 K və 1 bar hidrogen təzyiqində propilen 84.6% çıxımla selektiv şəkildə alınmışdır (cədvəl 1.9) [1,196]. WO₃-Cu/Al₂O₃ tərkib katalizatorundan istifadə etməklə 523 K-də hidrogen axınında, atmosfer təzyiqində qliserinin 99.8% çevrilməsi ilə 46.6% propilen alınmışdır [197]. WO₃-Cu/Al₂O₃ və SiO₂-Al₂O₃ tərkib katalizatorların birgə tətbiqi ilə propilenin selektivliyi 85.2%-ə yüksəlmişdir. Tədqiqatçılar aktivləşdirilmiş karbon üzərində Fe/Mo katalizatorlarından istifadə etməklə 573 K-də qliserinin 99.9% çevrilməsi ilə 89.8% selektivliklə propilen alıblar [198].

Cədvəl 1.9.

Qliserinin birbaşa propilənə çevrilməsi üçün seçilmiş katalizatorlar

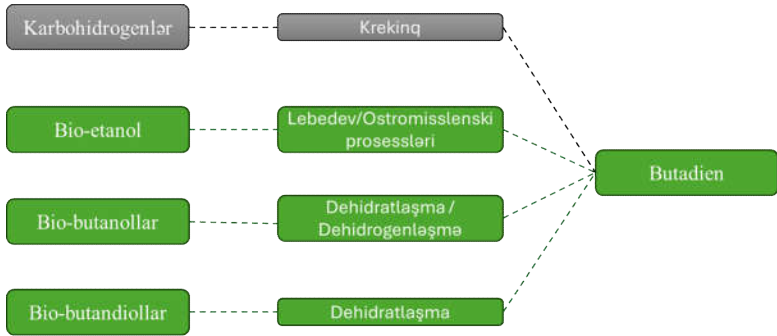
Katalizator	Qliserinin çevrilməsi,%	Propilenin selektivliyi,%	T, K
Ir/ZrO ₂ & HZSM-5-30	99,9	84,6	523
Fe–Mo/kömür	87,9	75,5	573
WO ₃ -Cu/Al ₂ O ₃ & SiO ₂ -Al ₂ O ₃	99,6	83,9	523
Fe/Mo	99,9	89,5	573

Məlum olduğu kimi piylərin və maya dəyəri aşağı olan digər birləşmələr əsasında piroliz üsulu ilə alınan biomənşəli yağlar neft kimya sənayesində olefinlərin alınması üçün xammal olaraq istifadə olunur [199]. “Syntroleum Corporation” şirkətinin əməkdaşları bitki yağlarından istifadə etməklə propan və yanacaq alınması prosesini tədqiq etmiş, Neste Oil şirkəti “Next Generation Biomass to Liquid” prosesindən istifadə edərək maye yanacaqlar və olefinlər istehsal etmişdir [1,200]. Propilen istehsalı üçün mövcud olan proseslərin əsas göstəriciləri cədvəl 1.10-da verilmişdir.

Propilenin alınması proseslərinin müqayisəsi

Proses	Piroliz	Maye katalitik krekinq	Dehidrogenləşmə	Metatezis	GTO
Xammal	Karbohidrogen	Karbohidrogen	Propan	Bio-olefinlər	Qliserin
Şərait	1023-1173 K, atmosfer təzyiqi	773-823 K, atmosfer təzyiqi	773-7973 K, atmosfer təzyiqi	273-553 K, atmosfer təzyiqi	323-673 K, hidrogen təzyiqi
Üstünlükləri	Tətbiq olunub	Piroliz prosesindən daha ekoloji zərərsiz və yumşaq şəraitdə aparıla bilər	Tətbiq olunub	Tətbiq olunub	Davamlı istehsala malikdir
Çatışmazlıqlar	Intensiv enerji sərfi, ətraf mühitə mənfi təsiri və məhdud xammal mənbəyinə malik olması	Məhsuldarlığın xammaldan və katalizatorun deaktivləşməsindən asılı olması	Katalizatorun deaktivləşməsi və prosesin endotermiki olması	Bioxammal istehsalının məhdud olması	Hidrogenə ehtiyacın olması, laboratoriya miqyasında olması
Propilenin çıxımı, %	17,8	24,6	84,8	89,7	89,7

Butadien. Bərpa olunan mənbələrdən istifadə etməklə bio-butadienin effektiv istehsalı və bununla da neft məhsullarının krekinqinin enerji sərf edən proseslərini əvəz etmək üçün alternativ xammal mənbələrinin tapılması olduqca aktual əhəmiyyət kəsb edir. Butadien istehsalı üçün mövcüd xammal mənbələri ümümləşdirilmiş halda şəkil 1.36 – da verilmişdir [1].



Şəkil 1.36. Butadienin alınma metodları.

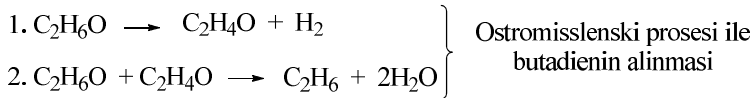
Bioetanoldan butadien istehsalı neft məhsullarının krekinq prosesi üçün texnologiyaların quraşdırılmasından əvvəl məlum olan perspektivli alternativ yol olmuşdur. Etanoldan butadienin alınması üçün mövcüd proseslər 1920-ci ildən istifadə edilir və II Dünya Müharibəsinin sonuna qədər onun əsas istehsalını təşkil edirdi [201].

Bioxammaldan butadienin alınması əsasən bir mərhələli (Lebedev) (şəkil 1.36) və ya iki mərhələli (Ostromisslenski) proseslərdə (şəkil 1.37) uyğun katalizatorlar üzərində dehidrogenləşmə, dehidratlaşma və kondensləşmə yolu ilə aparılır [201]. Birinci halda, proses çox funksiyalı, əsasən alüminium oksidi və maqnezium-silisiyum katalizatorları üzərində alınan etilenin dimerləşməsi və metatezisi ilə butadienin alınmasına əsaslanır. Keçmiş Sovetlər İttifaqında tikilən ilk sintetik kauçuk zavodunda butadien Lebedev üsulu əsasında etanolun katalitik parçalanması ilə alınır. Bu zaman butadienin çıxımı təqribən 58.7% təşkil etmişdir. Proses selektivliyinin az

olmasına görə sonradan öz əhəmiyyətini itirmişdir. Etanolun çevrilməsi aşağıdakı reaksiyalarla baş verir:

- ✓ Spirtin asetaldehidə dehidrogenləşməsi
- ✓ Asetaldehidin aldola kondensləşməsi və suyun ayrılması
- ✓ Alınan kroton aldehidinin hidrogenlə reduksiya olunaraq krotil spirtinin və asetaldehid alınması
- ✓ İkiqat rəbitənin yenidən qruplaşması ilə krotil spirtinin dehidrtalaşması nəticəsində butadienin alınması.

İkinci halda yəni, Ostromislenski tərəfindən Amerikada həyata keçirilən üsul ilə etanol əvvəlcə mülayim temperaturda mis əsaslı katalizatorlar üzərində asetaldehidə dehidrogenləşdirilir və daha sonra isə etanol asetaldehid ilə reaksiyaya daxil olaraq butadien alınır. Bu mərhələdə Ta₂O₅ katalizatoru və silisium oksid əsaslı digər oksidlərdən istifadə edilir [1,202,203]. İkinci dünya müharəsi illərində butadienin 60% bu proses əsasında alınmasına baxmayaraq sonradan bu prosesin qeyri rentabilliyi səbəbindən onunla işləyən zavodlar öz fəaliyyətini dayandırdılar.



Şəkil 1.37. Bioxammaldan butadienin alınması prosesləri

Aparılan bir neçə tədqiqat layihələri asetaldehidin aldol kondensləşməsi etanolun butadienə çevrilməsində əsas addım olduğunu göstərmişdir [204]. Digər tərəfdən, son tədqiqatlar, o cümlədən DRIFTS analizi və DFT hesablamaları, etanolun karbokation ara məhsullarının reaksiya mexanizmi üçün xüsusi əhəmiyyətə malik olduğunu göstərmişdir [205].

Bioetanoldan başqa, butadien digər biokütlə mənşəli oksigenli birləşmələrdən - butanol və butandiollardan da alın bilər. Bu birləşmələr biokütlənin fermentləşməsi və ya qazlaş-

dırma prosesləri ilə istehsal edilir [206,207]. Əslində, bio-1,4-butandiol hazırda “Genomatica” şirkəti tərəfindən kiçik miqyaslı bir zavodda istehsal olunur və gələcəkdə “Novamont” şirkəti ilə birlikdə sənaye miqyaslı bir zavod qurmağı planlaşdırır [208]. Biomənşəli butanolların turşu katalizatorları iştirakında dehidratlaşması ilə butenlər alınır. Alınan butenlərin sonrakı dehidrogenləşməsi nəticəsində butadien alınır. n-Butanol yüksək turşuluğa malik katalizatorlar üzərində dehidratlaşmaya məruz qalaraq buten-1 və izoquruluşlu C₄ olefinlərinə çevrilə bilər. Bu proses seolitlər üzərində aparıldıqda təxminən 60% izobutenlər alınır [209]. Butenin dehidrogenləşdirilməsi mərhələsinin xərcinin çox olması butandiolların uyğun katalizatorlar üzərində butadienə birbaşa dehidratlaşması üzrə aparılan tədqiqatların intensivliyinin atmasına səbəb olmuşdur. Göstərilmişdir ki, natrium fosfat katalizatorları üzərində 1,4-butandiol 553 K-də butadienə çevrilə bilər. Eyni katalizator üzərində 1,3-butandiolun çevrilməsi isə daha yüksək temperatur tələb edir [210]. Bu katalizator iştirakında 1,4-butandioldan [211] 95%, 1,3-butandioldan isə 90% butadien alınmasına nail olunmuşdur. Digər C₄ diolların (məsələn, 2,3-butandiol) dehidratlaşması daha çətin olur və daha çox mürəkkəb reaksiya mərhələləri tələb olunur [212]. Qlükozanın fermentləşməsi yolu ilə istehsal olunan 2,3-butandiol yüksək temperaturda (684 K) skandium oksid katalizatorları üzərində 88% çıxımla butadienə çevrilir. Katalizator kimi skandium oksid və alüminium oksid iştirakında isə butadienin selektivliyi 94% təşkil etmişdir ki, bu da 2,3-butandiolun birbaşa ikiqat rabitəsinin dehidratlaşmasının mümkünlüyünü sübut etmişdir [197].

Yeni yaradılan kimyəvi və biokimyəvi texnologiyalar polad sənayesindən biokütlə və ya tullantı qazların qazlaşdırılması nəticəsində yaranan sinqazdan butadien istehsalına imkan verir. Sinqaz müxtəlif üzvi materiallardan, məsələn, biokütlədən istehsal oluna bildiyindən kifayət qədər ucuzdur. Belə ki, ondan fermentləşmə yolu ilə butandiollar alınabilir [213]. Beləliklə, sinqaz qiymətli biokimyəvi maddələrin və bioyanacaqların istehsalı üçün əlverişli resurslardan biridir [214].

Məlum olduğu kimi yüngül olefinlər daha çox piroliz yolu ilə istehsal olunur. Lakin bu proses butadien istehsalı üçün çoxda əlverişli deyildir. Dehidrogenləşmə yolu ilə butan, oksidləşdirici dehidrogenləşmə yolu ilə butenlərin selektiv olaraq butadienə çevrilə bilməsinə baxmayaraq, yüksək temperatur və katalizatorun deaktivləşməsi prosesin kommersionlaşdırılmasına mane olan əsas çatışmazlıqlardır. Bio-etanol butadienin sintez prosesində ən perspektivli alternativ olduğundan çoxsaylı tədqiqatlar bu istiqamətdə ən uyğun katalizatorun seçilməsinə yönəlmişdir. Bununla belə, katalizatorun deaktivləşməsi və əlavə məhsulun formalaşmasının yüksəlməsi hələ də gələcək tədqiqatların həll edə biləcəyi kritik problemlər olaraq qalır. Məlum olduğu kimi dehidratlaşma/dehidrogenləşmə mərhələləri vasitəsilə bio-butanol effektiv şəkildə butadienə çevrilə bilər. Lakin xammal ehtiyatının məhdud olması, dehidrogenləşmə mərhələsinin yüksək temperaturun (973 K-ə qədər) tələb olunması prosesin sənayedə tətbiqinə çətinliklər törədir (cədvəl 1.11) Digər tərəfdən, bio-xammal ehtiyatının kifayət qədər məhdud olmasına və əlavə məhsulun formalaşmasına baxmayaraq yüksək selektivlik, bio-butandiol dehidratlaşmasının nisbətən aşağı temperaturları onun tətbiqinə imkan verə bilər. Mövcud olan bu problemlərə görə butadien istehsalı üçün bio-əsaslı üsullar əsasən hələ də laboratoriya miqyasında reallaşır. Butadienin istehsalı üçün mövcud olan proseslərin əsas göstəriciləri cədvəl 1.22-də verilmişdir.

Butadienin alınması proseslərinin müqayisəsi

Proses	Piroliz	Dehidrogenləşmə	Lebedyev/Ostromisslenski	Dehidratlaşma
Xammal	Nafta	Butan/butenlər	Bio-ethanol	Bio-butandiollar
Şərait	1023-1173 K, atmosfer təzyiqi	873-973 K/ 673-773 K	673-923 K	523-623 K, atmosfer təzyiqi
Üstünlükləri	Tətbiq olunub	Tətbiq olunub, məqsədli məhsulun alınması	Bio mənşəli xammal olması və məqsədli məhsulun alınması	Bio mənşəli xammal olması və məqsədli məhsulun alınması
Çatışmazlıqları	İntensiv enerji sərfi, ətraf mühitə mənfi təsiri, məhdud xammal və istehsal	Prosesin yüksək endotermiki olması və katalizatorun tez deaktivləşməsi	Katalizatorun deaktivləşməsi və yan məhsulların alınması	Bioxammal istehsalının məhdud olması və yan məhsulların alınması
Butadienin çıxımı, %	4.5	70.0/71.8	72.0/56.5	95

Beləliklə, biokütlədən xammal kimi istifadə etməklə əsasən aşağı molekullu – etilen, propilen, butilen və butadien almaq mümkündür. Digər ali olefinlər isə klassik istiqamət üzrə alınan etilenin növbəti çevrilmələri ilə alınır. Aparılmış tədqiqatlardan belə nəticəyə gəlmək olar ki, bio-olefinlərin alınmasının bir neçə, bio-xammal əsaslı yüksək potensiala malik prosesləri təklif edilmişdir. Onların əksəriyyəti hələ də laboratoriya miqyasında olsa da, bir neçəsi artıq dünyada tətbiq edilib. Lakin bir çoxları qeyri rentabilliyi, məqsədli məhsulun çıxımının az olması, yüksək temperaturda aparılması və s. səbəblərə görə tətbiqi dayandırılmışdır. Bu istiqamətdə aparılan gələcək tədqiqatlar əsasən bio-olefin istehsalını tətbiqini asanlaşdırmaq üçün bu metodların maya dəyərinin azaldılması ilə yanaşı məhsuldarlığının artırılmasına yönəldilməlidir. Əksər katalitik yanaşmalarda selektivlik və reaksiya şəraitinin optimallaşdırılması ilə bağlı təkmilləşdirilmiş xassələrə malik yeni, ucuz katalitik sistemlər bu sahədə gələcək tətbiqləri genişləndirmək üçün geniş tədqiq edilməlidir.

1.2. Olefinlərin fiziki və kimyəvi xassələri

Olefinlərin bəzi fiziki xassələri. Etilen, propilen və buten otaq temperaturunda qaz, C₆-C₁₈ şəffaf, rəngsiz mayələr, C₁₉₊ olefinlər isə bərk maddələrdir. XAO qaz və maye halda olan nümayəndələrinin fiziki xassələri cədvəl 1.23-də verilmişdir. Olefinlər praktiki olaraq suda həll olmur, spirtə az həll olur, karbohidrogenlər və onların halogenli törəmələrində, sadə və mürəkkəb efirlərdə yaxşı həll olurlar.

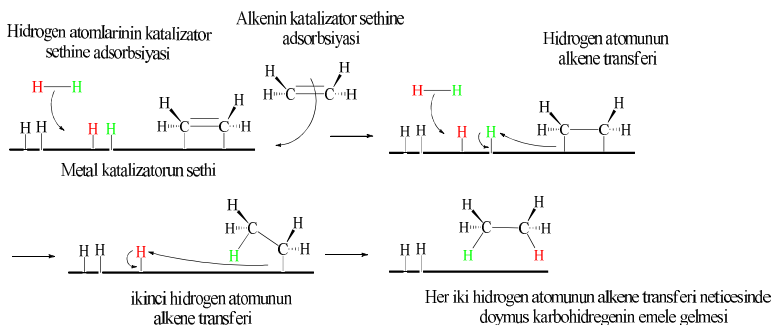
XAO – in qaz və maye halda olan nümayəndələrinin fiziki xassələri [215]

Olefin	Molekulyar quruluş	Molekul kütləsi, q/mol	Ərimə nöqtəsi, °C	Qaynama nöqtəsi, °C	Otaq temperaturunda aqreçat halı	Sıxlıq, q/sm ³	Şüa sındırma əmsali, $\frac{n_D}{n_D}$
Etilen	C ₂ H ₄	28	-169	-103	Qaz	0.0011	
Propen	C ₃ H ₆	42	-185	-48	Qaz	0.0018	
Buten-1	C ₄ H ₈	56	-185	-6	Qaz	0.0023	
Penten-1	C ₅ H ₁₀	70	-165	30	Maye	0.6430	1.371
Heksen-1	C ₆ H ₁₂	84	-140	64	Maye	0.6750	1.388
Hepten-1	C ₇ H ₁₄	98	-119	93	Maye	0.6980	1.400
Okten-1	C ₈ H ₁₆	112	-104	122	Maye	0.7160	1.408
Nonen-1	C ₉ H ₁₈	126	-94	146	Maye	0.7310	1.416
Desen-1	C ₁₀ H ₂₀	140	-87	171	Maye	0.7430	1.421
Undesen-1	C ₁₁ H ₂₂	154	-49	193	Maye	0.750	1.426
Dodesen-1	C ₁₂ H ₂₄	168	-35	214-216	Maye	0.758	1.429
Tridesen-1	C ₁₃ H ₂₆	182	-23	232-233	Maye	0.7660	1.432
Tetradesen-1	C ₁₄ H ₂₈	196	-13	251	Maye	0.7750	1.436
Pentadesen-1	C ₁₅ H ₃₀	210	-4	268-269	Maye	0.7780	1.439
Heksadesen-1	C ₁₆ H ₃₂	224	3-5	274	Maye	0.7830	1.441
Heptadesen-1	C ₁₇ H ₃₄	238	10-11	300	Maye	0.7850	1.441
Oktadesen-1	C ₁₈ H ₃₆	252	14-16	314.4±5	Maye	0.7890	1.444

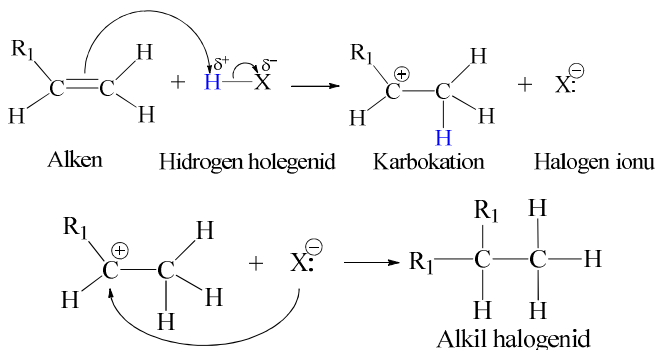
Alkanlarda olduğu kimi alkenlərdə də izomerləşmə sıranın dördüncü üzvündən başlanır. Lakin alkanlardan fərqli olaraq izomerlərin sayı daha çoxdur. Alkenlərdə karbon zəncirinin quruluşu ilə yanaşı, ikiqat rabitəyə görə və fəza (-sis, -trans) izomerliyi də mövcüddür. Yüksək temperaturda turşu katalizatorlarının iştirakı ilə alfa-olefinlərdə ikiqat rabitənin miqrasiyası baş verir və bu ikiqat rabitə beta vəziyyətinə keçərək karbon skeletinin izomerləşməsi ilə nəticələnir.

Olefinlərin bəzi kimyəvi xassələri. Alkenlərdə π -rabitəsinin dissosiasiya enerjisi (357 kC/mol) σ -rabitənin dissosiasiya enerjisindən (350 kC/mol) nisbətən az olduğundan onlar üçün π -rabitəsinin qırılması ilə baş verən reaksiyalar daha çox xarakterikdir. Amma bununla yanaşı, ikiqat rabitəyə nəzərən α vəziyyətdə yerləşən C-H rabitəsinin homolitik qırılması ilə əvəz olunma reaksiyaları da gedir. Ona görə də alkenlərdə gedən reaksiyalar π -rabitənin qırılması və saxlanması olmaqla iki yerə bölünür. Alkenlərdə π -rabitənin qırılması ilə gedən reaksiyalara misal olaraq hidrogenləşmə, halogenləşmə, hidratlaşma və hidrogen halogenidlərin birləşməsi kimi reaksiyaları göstərmək olar.

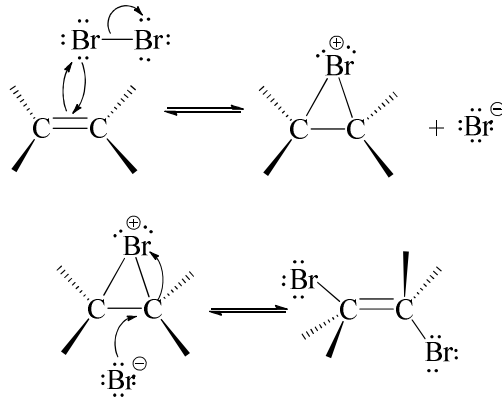
Olefinlərin hidrogenləşməsi ikiqat rabitəyə hidrogen atomlarının birləşməsi ilə baş verir və nəticədə doymuş karbohidrogenlər alınır. İkiqat rabitənin hidrogenləşməsi zamanı daha stabil (az enerjiyə malik) məhsul alındığından bu reaksiya termodinamiki cəhətdən daha əlverişlidir. Hidrogenləşmə reaksiyası ekzotermiki olub istiliyin ayrılması ilə gedir. Ayrılan bu istiliyə hidrogenləşmə istiliyi deyilir ki, bu da molekulun stabilliyinin göstəricisidir. Olefinlərin hidrogenləşməsi katalizator iştirakında baş verir. Bu məqsədlə PtO₂, Ni-Ra və Pd-C katalizatorlarından istifadə olunur. Bu katalizatorlar iştirakında həm olefinlər, həm də onların halogenli törəmələri asanlıqla hidrogenləşirlər. Metal əsaslı katalizatorların hidrogen molekulları ilə qarşılıqlı təsirdən Me-H rabitəsi yaranır. Digər tərəfdən metal katalizatorlar alkeni səthə adsorbsiya edir. Bu zaman molekullar bir – birinə daha sıx yerləşməklə hidrogen molekulları və ikiqat rabitələr aktivləşir. Katalitik hidrogenləşmə prosesinin mexanizmi aşağıda verilmişdir.



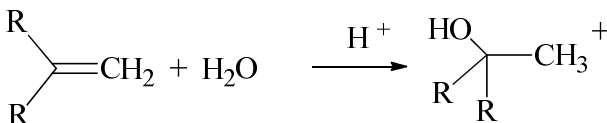
Alkenlər üçün xarakterik olan digər əsas reaksiyalardan biri hidrohalogenləşmədir. Qeyri simmetrik alkenlərdə bu reaksiya Markovnikov qaydası üzrə, yəni hidrogenin əsasən ikiqat rabitə ilə birləşmiş daha çox hidrogen atomuna malik karbon atomuna birləşməsi ilə baş verir. Hidrohalogenləşmə elektrofil birləşmə reaksiyası tipinə aid olub prosesin mexanizmi iki mərhələdən ibarətdir. Birinci mərhələdə alken hidrogen halogenid ilə protonlaşdırılır və nəticədə aralıq məhsul olaraq karbokation və halogen ionu əmələ gəlir. Protonlaşma mərhələsi π – rabitənin qırılması ilə protonla sıqma rabitəsinin yaranması nəticəsində baş verir. Bu karbonun π -elektron sıxlığını itirərək kation halına keçməsinə səbəb olur. Hidrogenləşmənin ikinci mərhələdə alınan nukleofil halogen ionu elektrofil karbokationa hücum edir və nəticədə yeni C-Br sıqma rabitəsi yaranır. Hidrohalogenləşmənin mexanizmi aşağıda verilmişdir.



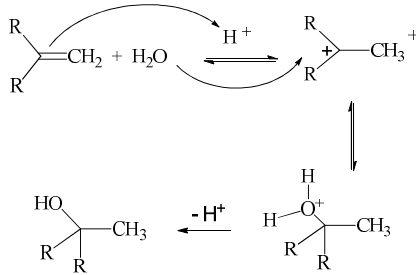
Alkenlərin halogenləşməsi – xlorlaşması və bromlaşması zamanı halogen molekulu alkenin ikiqat rabitəsinə yaxınlaşdıqda ikiqat rabitədəki elektronlar halogen molekulundakı elektronları itələyərək halogen-halogen rabitəsinin polyarlaşmasına və bu da halogen-halogen rabitəsində dipol momentinin yaranmasına səbəb olur. Bu proses heterolitik rabitə parçalanması ilə nəticələnir və halogen atomlarından biri müsbət yük əldə edərək elektrofil kimi fəaliyyət göstərir. Bu prosesin stereokimyası reaksiyanın mexanizmi ilə izah edilə bilər. Birinci mərhələdə müsbət yükə malik elektrofil halogen ionu ikiqat rabitəyə yaxınlaşır və halogen rabitəsinin 2p orbitalları iki karbon atomu ilə birləşərək aralıq bir tsiklik ion əmələ gətirir. İkinci mərhələdə isə digər halogen ionu (mənfi yüklü halogen) SN2 reaksiyasında olduğu kimi tsiklik iondakı iki karbondan hər hansı birinə hücum edir. Aparılan tədqiqatlar əsasında müəyyənləşdirilmişdir ki, alkenlərdə ikiqat rabitəyə halogen trans vəziyyətdə və aşağıda göstərilən mərhələlərlə birləşir.



Alkenlərin hidratlaşması turşu katalizatorların iştirakında baş verir:

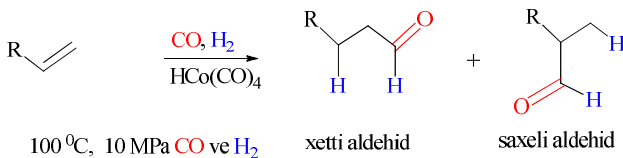


Hidratlaşma prosesinin mexanizmi protonun (və ya turşunun) ikiqat rabitəyə elektrofil birləşməsi ilə aralıq birləşmə olan karbokationun əmələ gəlməsi nəticəsində baş verir. İkinci mərhələdə suyun birləşməsi isə oksonium ionunun yaranmasına səbəb olur ki, bu da deprotonlaşma nəticəsində spirtə çevrilir.

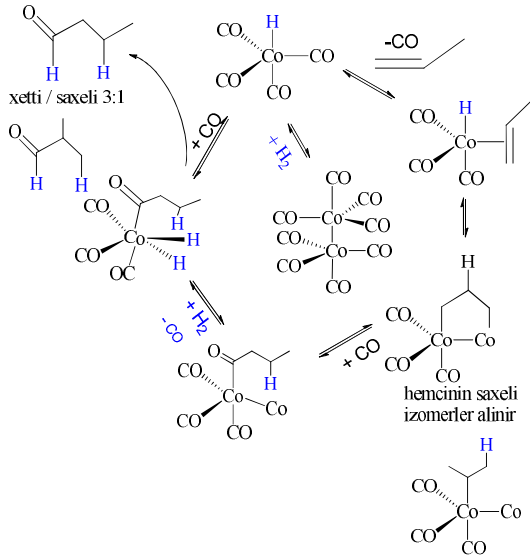


Aralıq birləşmə kimi əmələ gələn oksonium ionun protonu hər hansı bir əsas iştirakında, o cümlədən katalizator kimi istifadə olunan turşunun konyuqə olunmuş əsası tərəfindən deprotonlaşa bilər. Bu da öz növbəsində, yeni bir karbokationun yaranmasına və zəncirvari mexanizmin davam etməsinə səbəb ola bilər.

Nəzəri və praktiki əhəmiyyətli kəsb edən sənaye reaksiyalarından biri olefinlərin oksosintez adlanan hidroformilləşmə reaksiyasıdır. Bu reaksiya 1938-ci ildə Otto Roelen tərəfindən kəşf edilmişdir. Hidroformilləşmə reaksiyası alkenlərin katalizator iştirakında karbon monooksid və hidrogenlə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır. Hidroformilləşmə reaksiyasında H atomu və karbonil qrupu alken molekuluna birləşərək aldehidlər yaranır. Olefinlərin hidroformilləşməsi reaksiya nəticəsində terminal alkenlərdən, CO-dan və H₂-dən həm xətti, həm də şaxəli quruluşlu aldehidlər istehsal edilə bilər. Katalizator olaraq HCo(CO)₄ istifadə olunur və reaksiya təxminən 100°C-də və 100 atm qədər təzyiq altında həyata keçirilir.



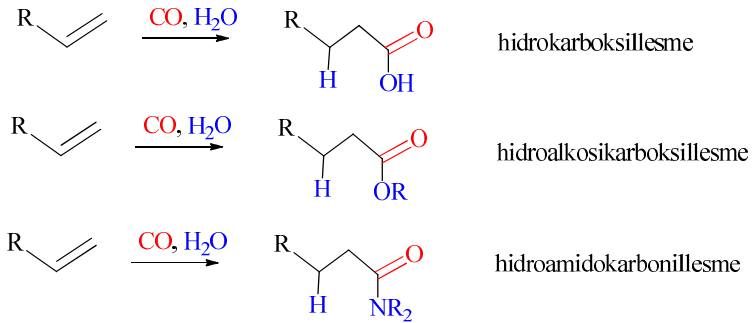
Hidroformilləşmə prosesinin mexanizmi propilen misalında aşağıda verilmişdir:



Katalizatorun formalaşması kobaltın karbon-monooksid ilə qarşılıqlı təsirindən $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ və sonuncunun H_2 ilə birləşməsindən hidrogen-tetrakarbonilkobalt əmələ gəlməsi ilə baş verir. Əmələ gələn katalizatora alkenin birləşməsi karbon-monooksiddən birinin əvəz olunması ilə başlayır və olefin molekulu karbon atomu ilə əlaqələnir. Sonrakı mərhələdə əmələ gələn kompleksin karbon-monooksidlə reaksiyası nəticəsində CO karbonla kobalt arasına daxil olur və asilkobalt kompleksi əmələ gəlir. Daha sonra hidrogenin tsiklə daxil olması ilə kompleksin parçalanması nəticəsində müvafiq aldehid əmələ gəlir və $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ regenerasiya olunur.

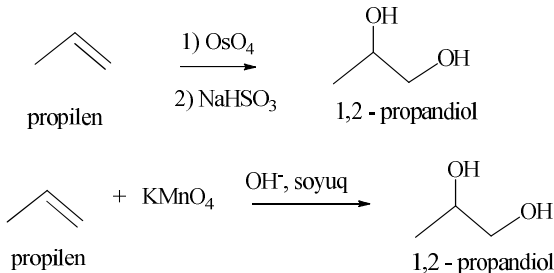
Hidroformilləşmə prosesi ətraflı öyrənildikdən sonra olefinlərin bir sıra digər hidrokarboksilləşmə reaksiyaları öyrənilmiş və sənayedə tətbiq edilmişdir. Hidroformilləşmə prosesində hidrogen su ilə əvəz olunduqda alkenlərin hidrokarboksilləşməsi ilə karbon turşuları, spirtlə əvəz olunduqda hidroalkoksi-karboksil-

ləşməsi ilə efirlər və aminlərlə əvəz edildikdə isə hidroamido-karboksilləşməsi ilə amidlər əmələ gəlir.

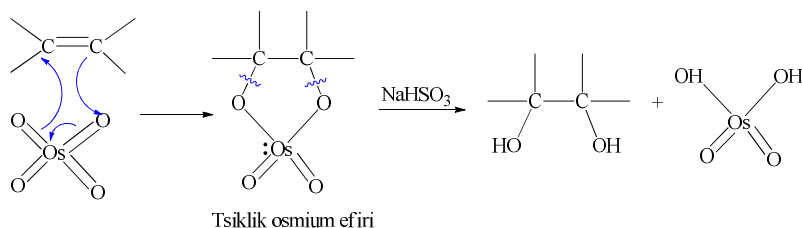


Alkenlərin məruz qaldığı reaksiyalardan biri də onların oksidləşməsidir. Güclü oksidləşdiricilərin təsirindən və alkenin quruluşundan asılı olaraq oksidləşmə nəticəsində kiçik molekullu birləşmələr – karbon turşuları, ketonlar və ya onların qarışıqları alınır.

Alkenlərin sis-hidroksilləşməsi ikiqat rabitə hesabına onların qlikollara çevrilməsi ilə baş verən oksidləşmə reaksiyasıdır. Bu məqsədlə ən çox istifadə olunan oksidləşdirici vasitə osmium tetraoksiddir (OsO_4). Oksidləşmə prosesində KMnO_4 – dan da istifadə olunur. Lakin KMnO_4 çox güclü oksidləşdirici olduğundan əlavə oksidləşmə prosesi də baş verə bilər ki, bu da diolun parçalanma ehtimalının daha yüksək olmasına səbəb olur. Qlikollar almaq üçün oksidləşmə prosesi zəif qələvi mühitdə KMnO_4 - in duru məhlulu iştirakında aparılır.



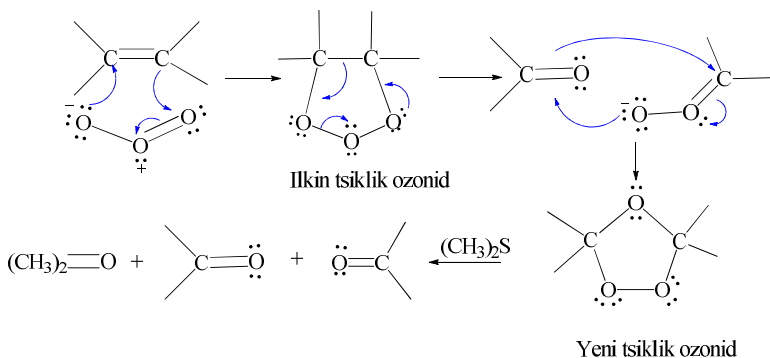
Osmium tetraoksid iştirakında sis-hidroksiləşmə üsulu iki mərhələdə həyata keçirilir. Birinci mərhələdə osmium tetraoksid alkenlə reaksiyaya daxil olaraq aralıq tsiklik osmium efir birləşməsi əmələ gətirir. İkinci mərhələ bu birləşmədə fəza quruluşunu dəyişdirmədən O – Os rabitəsinin qırılması ilə reduksiyaedici agent olan NaHSO₃ iştirakında baş verir. Aşağıda 1,2 – Dihidroksilləşmənin mexanizmi aşağıdakı sxemdə verilmişdir.



Güclü oksidəşdirici KMnO₄ iştirakında oksidləşmə prosesi qüvvətli əsasi mühitdə aparıldıqda olefin zəncirinin quruluşundan asılı olaraq ketonlar, karbon turşularının duzları və yaxud karbon dioksid alınır.

Alkenlərin oksidləşdirici parçalanmasının ən effektiv yollarından biri ozondan istifadə etməklə aparılan iki mərhələli prosesdir. Alken aşağı temperaturda (-78⁰C) əvvəlcə ozonla reaksiyaya girir və ozonid əmələ gəlir. Ozonidlər oksidləşdirici və reduksiyaedicilər (H₂O₂, (CH₃)₂S, Zn/CH₃COOH)) iştirakında karbon turşuları, aldehidlər və ya ketonlar alınması ilə parçalanmaya məruz qalır.

Ozonoliz reaksiyasının mexanizmi mürəkkəbdir və proses ilkin tsiklik ozonidin yaranması və sonra bu tsiklik ozonidin parçalanaraq fraqmentlərə ayrılması və daha sonra bu fraqmentlərin yenidən birləşərək yeni tsiklik ozonidə çevrilməsi kimi bir neçə mərhələdən ibarətdir. Əmələ gələn yeni tsiklik ozoniddən oksidləşdirici və ya reduksiyaedici parçalanmaya məruz qalaraq oksigenli birləşmələr əmələ gəlir. Ozonoliz reaksiyasının mexanizmi aşağıda verilmişdir.



Alkenlər üçün xarakterik olan əsas reaksiyalardan biri keçid metalkompleksləri iştirakında oliqomerləşmə və polimerləşmə prosesləridir. Monoqrafiyada müxtəlif keçid metalkompleks katalizatorlar iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi, bu proseslərin mexanizmi və alınan fraksiyaların tərkibləri haqqında geniş məlumat verilmişdir.

1.3. Olefinlərin tətbiq sahələri

Olefinlər kimya sənayesində kimyəvi sintez proseslərində istifadə olunan əsas xammallardan biridir. Etilen kimya sənayesində bir çox istehsalat sahələrində polimerlərin (polietilen), oliqomerləşmə ilə olefinlərin, hidroformilləşmə yolu ilə propion aldehydinin, halogenləşmə və dehidrohalogenləşmə ilə vinilxloridin, oksidləşmə yolu ilə etilen oksidin və asetaldehyd alınmasında geniş istifadə olunur [5,216-218].

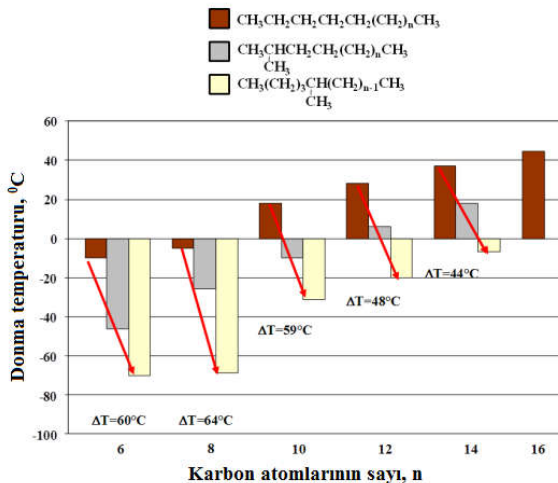
Propilen əsasən polipropilen istehsalında və kimya sənayesində müxtəlif təyinatlı maddələrin, substart kimi istifadə olunan izopropilbenzol, akrilonitril, propilenoksid və s. sintezində istifadə olunur.

Buten-1 müxtəlif markalı polimerlərin sintezində birgə monomer kimi istifadə olunmaqla yanaşı, polibutadienin alınmasında monomer, səthi aktiv maddələrin və yuyucu vasitələrin alınmasında istifadə olunun buten-1 oksidin, antioksidantların, korroziya inhibitorlarının, herbisidlərin istehsalında da istifadə olunur.

Butadien ən çox kauçuk (stereomüntəzəm 1,4 –sis-butadien, btadien-stirol, butadien-metilstirol, butadien-nitril, butadien-metilvinilpiridin və s.) istehsalında, izobutenlər yanacaqlara müxtəlif komponentlərin və oktan ədədini yüksəldən əlavələrin, buten-1 polimerlərin və ali olefinlərin alınmasında birgə monomer kimi geniş istifadə olunur.

İzobutilen butil kauçuku, izopren, tert-butanol istehsalında, o cümlədən səthi aktiv maddələrin sintezi prosesində alkilfenolların alınmasında istifadə olunur. Onun birgə polimerləri isə yağlara əlavələr kimi tətbiqini tapmışdır.

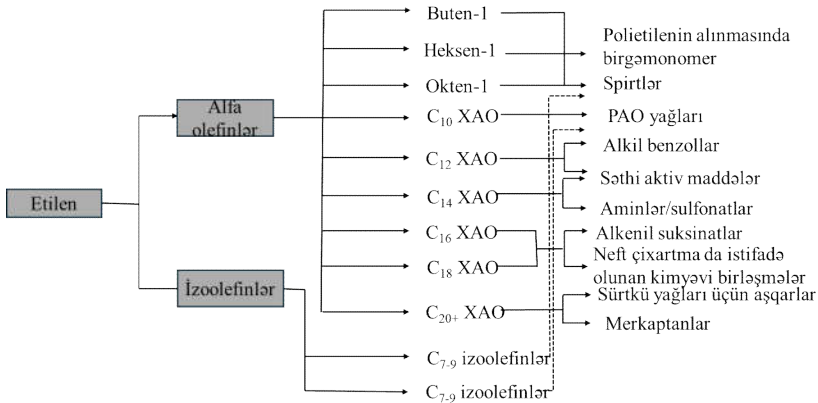
Xətti olefinlərdə olduğu kimi izoquruluşlu ali olefinlər də nəqliyyatın enerji tələbatının ödənilməsi baxımından xüsusi əhəmiyyətə malikdir və bununla əlaqədar izoparafinlərin istehsalına da olan tələbatda yüksəlir. Məlum olduğu kimi etilenin oliqomerləşməsi zamanı istifadə olunan katalizatorların tərkibindən və reaksiya şəraitindən asılı olaraq benzin, reaktiv yanacağı və dizel fraksiyasının qaynama temperaturuna uyğun temperaturda qaynayan izoolefinlər də almaq mümkündür. Aşağıdakı şəkildə dizel fraksiyasının qaynama temperaturuna malik müxtəlif karbohidrogenlərin donma temperaturları verilmişdir (şəkil 1.38).



Şəkil 1.38. Müxtəlif karbohidrogenlərin donma temperaturları.

Alınan bu izoolefinlər hidrogenləşdirilərək izoparafirlərə çevrilir. Belə ki, benzinin qaynama temperaturuna malik izoparafirlər yüksək oktan ədədinə və enerji tutumuna malik olub, tərkiblərində aromatik karbohidrogenlər və kükürd yoxdur [219,220]. Dizel fraksiyasının qaynama temperaturuna malik izoparafirlər də yüksək enerji tutumuna və setan ədədinə və aşağı donma temperaturuna malikdirlər [221,222].

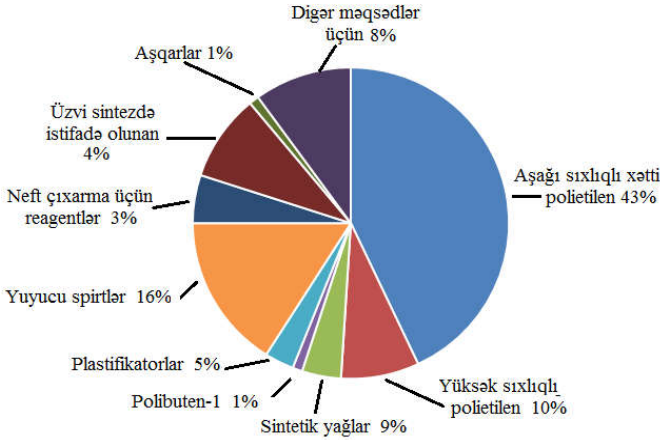
Fraksiyalar şəklində alınan olefinlər karbon zəncirinin uzunluğundan asılı olaraq neft kimya səyasində müxtəlif məhsulların alınmasında geniş istifadə olunan maddələrdir. (şəkil 1.39). Belə ki, onlar polietilenin alınmasında birgə monomer, səthi aktiv maddələrin (alkilbenzilsulfonatlar, olefinsulfonatlar, alkilsulfonatlar və s.), sintetik sürtkü yağlarının, plastifikatorların, ali xətti spirtlərin və karbon turşularının, alkilaminlərin, n-alkilfenolların, korroziya inhibitorların və s. kimi sənaye əhəmiyyətli birləşmələrin alınmasında ilkin xammal kimi geniş istifadə olunur.



Şəkil 1.39. Ali alfa olefinlərin tətbiq sahələri.

Təxmini hesablamalara görə katalitik krekinq və dehidrogenləşmə kimi proseslər vasitəsilə bir milyard ton karbohidrogen xammal kimi istifadə edilərək ildə 400 milyon ton olefin is-

tehsal olunur [5]. Qlobal xammalın demək olar ki, 60%-i maye krekinq qurğularda, təxminən 40%-i isə buxarla krekinq proseslərində istifadə olunur. Neft kimya sənayesində qiymətli xammal kimi istifadə olunan olefinlərin istehlak sahələri üzrə paylanması şəkil 1.40 – da verilmişdir.



Şəkil 1.40. Olefinlərin istifadə sahələri üzrə paylanması.

Ali olefinlər (C_{8+}) ümumi XAO bazar payının əsasən 30 faizini təşkil edir və bu segment polietilenin alınmasında birgə monomer kimi istifadə olunan C_4-C_8 olefinlərin istehsalı qədər sürətlə artmır. Sintetik sürtkü yağları və plastifikatorların alınmasında istifadə olunan $C_{10}-C_{14}$ olefinlər ali olefinlər istehlakının təxminən 66 faizini təşkil edir. Desen-1 əsasında alınan polialfaolefinlər yüksək keyfiyyətli IV qrup əsas yağlar olub, sürtkü materiallarının istehsalı üçün istifadə olunur. Bu məqsədlə az miqdarda okten-1 və dodesen-1 – dən də istifadə olunur. Alınan polialfaolefinlər aşağı temperaturda yaxşı axıcılığa, yüksək termiki və oksidləşməyə qarşı stabilliyə, yüksək temperaturda aşağı buxarlanmaya, yuxarı özlülük indeksinə və korroziyaya qarşı davamlılığa malik olub əsasən transmissiya, vakuüm, kompressor və s. yağların istehsalında tətbiq olunurlar.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Vasiliki Z., Angeliki A.L. Olefins from Biomass Intermediates: A Review // *Catalysts*, 2018, vol.8(1), p.2-19
2. <https://socardownstream.az/az/page/etilen-polietilen-zavodu>
3. Sahebdehfar S., Zangeneh F.T. Dehydrogenation of Propane to Propylene Over Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts: The influence of operating conditions on product selectivity // *Iran. J. Chem. Eng.* 2010, №7, p.51–57.
4. Lwin S., Wachs I.E. Olefin Metathesis by Supported Metal Oxide Catalysts // *ACS Catalysis*. 2014, №4, p.2505–2520.
5. Bender M. An Overview of Industrial Processes for the Production of Olefins – C₄ Hydrocarbons // *ChemBioEng Reviews*. 2014, №1, p.136–147.
6. Həsənov A.H., İbrahimova M.C., Məmmədov M.K., Əmiraslanova M.N., Əliyeva R.V. Monomerlərin kimyası və texnologiyası, Bakı, Elm, 2014, 480s.
7. Meyers R.A. Handbook of Petroleum Refining Processes, McGraw-Hill Education, New York, 3rd edn, 2003, 39p.
8. Aitani A., Wang J.B., Wang I., Al-Khattaf S., Tsai T-Ch., Environmental Benign Catalysis for Linear Alkylbenzene Synthesis: A Review // *Catal Surv Asia*, 2014, vol.18, p.1–12.
9. H. S. Bloch, UOP Discloses New Way to Make Linear Alkybenzin // *Oil Gas J.*, 1967, p.79–81.
10. He S., Wang B., Dai X., Sun C., Bai Z., Wang X., Guo Q., Industrial development of long chain paraffin (n-C₁₀⁰–C₁₃⁰) dehydrogenation catalysts and the deactivation characterization // *Chem. Eng. J.*, 2015, vol.275, p.298–304.
11. Patent 20140323785A1 USA, 2013. Sharad V.L., Venkata S., Bhaskara S., Rama M., Katravulapalli V., Sreedharan U., Nagesh S., Shashank V., Rajeshwer D., Krishnamurthy R.K. Catalyst composite for dehydrogenation of hydrocarbons and method of preparation there of.
12. Songbo H., Dong Ch., Huapeng C., Yulong L., Chenglin S., Haiyang L., Ahmed S. Al-Fatesh, Ibrahim A.A., Anis H.F., Seshan K. Rapid investigation of paraffin dehydrogenation catalyst by TPRn/SPI-TOF-MS technique for industrial application // *Applied Catalysis A*, 2016, vol.514, p.241–247.

13. Saeedizad M., Sahebdehfar S., Mansourpour Z., Deactivation kinetics of platinum-based catalysts in dehydrogenation of higher alkanes // *Chem. Eng. J.*, 2009, vol.154, p.76–81.

14. Jiang H., Ren S., Zhou L., Wang Y., Cao J., Kinetic Model of Heavy Paraffins Dehydrogenation // *Pet. Sci. Technol.*, 2015, vol.33, p.1305–1313.

15. <https://e-him.ru/?page=dynamic§ion=47&article=510>

16. Xin D.C., Yong J.Y. Study on the technology of thermal cracking of paraffin to alpha olefins // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2008, vol.81(1), p.106–112.

17. Michio I., Maria S., James F.K., Short contact time thermal cracking of carbonaceous wastes to alpha olefins // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1999, vol.51,(1–2), p.89–105.

18. Abbasov V.M., Canibeyov N.F., İbrahimov H.C., Hacıyeva S.R., Məmmədخانова S.Ə., Abbasov M.M. Əsas neft kimya məhsulları və onların istehsalı prosesləri Bakı-Elm, 2014, 316 s

19. https://thesis.library.caltech.edu/5240/3/3_Chapter_1.pdf

20. Arno de K. Thermal cracking of Fischer-Tropsch waxes // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, vol.46, p.5516–5521.

21. Li C., Ying W., Cao F., Zhang H., Fang D., Effects of Impregnation Solvents on Catalytic Performance of Co-Ru-ZrO₂/γ-Al₂O₃ Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis // *Pet. Sci. Technol.*, 2008, vol.26, p.704–716.

22. Liu X.H., Linghu W.S., Li X.H., Asami K., Fujimoto K., Effects of solvent on Fischer-Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A Gen.*, 2006, vol.303, p.251–257.

23. Cheng Y., Lin J., Wu T.J., Wang H., Xie S.H., Pei Y., Yan S.R., Qiao M.H., Zong B.N., Mg and K dual-decorated Fe-on-reduced graphene oxide for selective catalyzing CO hydrogenation to light olefins with mitigated CO₂ emission and enhanced activity // *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, vol.204, p.475–485.

24. Li A.L., Tian D.X., Zhao Z.B., DFTstudies on the reaction mechanism for the selective oxidative dehydrogenation of light alkanes by BN catalysts // *New Journal of Chemistry*, 2020, vol.44, p.11584–11592.

25. Wang G.W., Zhang S., Zhu X.L., Li C.Y., Shan H.H., Dehydrogenation versus hydrogenolysis in the reaction of light alkanes over Ni-based catalysts. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2020, vol.86, p.1–12.

26. Yan B., Li W.C., Lu A.H., Metal-free silicon boride catalyst for oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins with high selectivity and stability // *J. Catal.*, 2019, vol.369, p.296–301.

27. Rajapaksha R., Samanta P., Quadrelli E.A., Canivet J., Heterogenization of molecular catalysts within porous solids: The case of Ni-catalyzed ethylene oligomerization from zeolites to metal-organic frame works // *Chem. Soc. Rev.*, 2023, vol.52, p.8059–8076.

28. Хамыев М.Дж. Олигомеризация этилена: основные закономерности // *Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы*, 2023, №2 (70), с.98-105.

29. Wang M., Wu W., Wang X., Huang X., Nai Y., Wei Y., Mao G., Research progress of iron-based catalysts for selective oligomerization of ethylene // *Royal Society of Chemistry, Advances*, 2020, vol.10, p.43640–43652.

30. Wang Z., Solan G.A., Zhang W.J., Wen-Sun H., Carbocyclic-fused N,N,N-pincer ligands as ring-strain adjustable supports for iron and cobalt catalysts in ethylene oligo-polymerization // *Coord. Chem. Rev.*, 2018, vol.363, p.92–108.

31. Biaobiao H., Fakhre A., Yan J., Libo W., Haonan F., Jing M., Yanhui Ch., Yating W., Tao J., Selective ethylene tetramerization: An overview // *Inorg. Chem. Front.* 2023, vol.10, p.2860–2902.

32. Ziegler K.A. Forty Year's Stroll through the Realms of Organometallic Chemistry // *Advances in Organometallic Chemistry*, 1968, vol.6, p.1-17.

33. Boor J.Jr. Ziegler–Natta Catalysts and Polymerizations. New York, Academic Press Inc., 1979, 670 p.

34. Əzizov A.H. Azərbaycanın elm və mədəniyyət xadimləri. Bibliografiya. 2018, 305s.

35. Cossee P. On the mechanism of cis-ligand insertion // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 1966, vol.85, p.1151–1160.

36. Arlman E.J., Cossee P. Ziegler-Natta catalysis III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $TiCl_3-AlEt_3$ // *J. Catal.*, 1964, vol.3, p.99–104.

37. Anfeng P., Zheng H., Gang L. Ethylene Oligomerization Catalyzed by Different Homogeneous or Heterogeneous Catalysts // *Catalysts*, 2024, vol.14(4), p.268-303.

38. Briggs J.R. The selective trimerization of ethylene to hex-1-ene // *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, 1989, p.674–675.

39. Chabbra S., Smith D.M., Bell N.L., Watson A.J.B., Bühl M., Cole-Hamilton D.J., Bode B.E., First experimental evidence for a bis-ethene chromium (I) complex forming from an activated ethene oligomerization catalyst // *Sci. Adv.*, 2020, vol.6(51), p.eabd7057.

40. Small B.L., Brookhart M., Bennett A.M.A., Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene // *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, vol.120, p.4049–4050.

41. Small B.L., Brookhart M., Iron-Based Catalysts with Exceptionally High Activities and Selectivities for Oligomerization of Ethylene to Linear α -Olefins // *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, vol. 120, p.7143–7144.

42. Gibson V.C., Redshaw C., Solan G.A. Bis(imino)pyridines: Surprisingly reactive ligands and a gateway to new families of catalysts // *Chem. Rev.*, 2007, vol.107, p.1745–1776.

43. Britovsek G.J.P., Gibson V.C., McTavish S.J., Solan G.A., White A.J.P., Williams D.J., Britovsek G.J.P., Kimberley B.S., Maddox P.J. Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt // *Chem. Commun.*, 1998, vol.7, p.849–850.

44. Ngcobo M., Nose H., Jayamani A., Ojwach S.O. Structural and ethylene oligomerization studies of chelating (imino)phenol Fe(II), Co(II) and Ni(II) complexes: An experimental and theoretical approach. *New Journal of Chemistry*, 2022, vol.46, p.6219–6229.

45. Appukuttan V.K., Liu Y., Son B.C., Ha C.-S., Suh H., Kim I. Iron and Cobalt Complexes of 2,3,7,8-Tetrahydroacridine- 4,5(1H,6H)-diimine Sterically Modulated by Substituted Aryl Rings for the Selective Oligomerization to Polymerization of Ethylene // *Organometallics*, 2011, vol.30, p.2285–2294.

46. Görl C., Beck N., Kleiber K., Alt H.G. Iron(III) complexes with meta-substituted bis(arylimino)pyridine ligands: Catalyst precursors for the selective oligomerization of ethylene // *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2012, vol.352, p.110–127.

47. Li G., Ge Y., Xu G., Dai S. The electronic effects on unsymmetrical Bis(imino)pyridyliron (III) catalyzed ethylene polymerization // *J. Organomet. Chem.*, 2020, vol.923, p.121457.

48. Görl C., Alt H.G. Influence of the para-substitution in bis(arylimino)pyridine iron complexes on the catalytic oligomerizati-

on and polymerization of ethylene. // *J. Organomet. Chem.*, 2007, vol.692, p.4580–4592.

49. Kissin Y.V., Qian C., Xie G., Chen Y. Multi-center nature of ethylene polymerization catalysts based on 2,6-bis(imino)pyridyl complexes of iron and cobalt // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2006, vol.44, p.6159–6170.

50. Minaev B., Baryshnikova A., Sun W.-H. Spin-dependent effects in ethylene polymerization with bis(imino)pyridine iron(II) complexes // *J. Organomet. Chem.*, 2016, vol.811, p.48–65.

51. Cartes M.Á., Rodríguez-Delgado A., Palma P., Sánchez L.J., Cámpera J. Direct evidence for a coordination–insertion mechanism of ethylene oligomerization catalysed by neutral 2,6-bis(imino)pyridine iron monoalkyl complexes // *Catal. Sci. Technol.*, 2014, vol.4, p.2504–2507.

52. Zheng W., Gregory A.S., Wenjuan Zh., Wen-Hua S. Carbocyclic-fused N,N,N-pincer ligands as ring-strain adjustable supports for iron and cobalt catalysts in ethylene oligo-/polymerization // *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, vol.363, p.92-108

53. Zubkevich S.V., Tuskaev V.A., Gagieva S.Ch., Bulychev B.M. Catalytic oligomerization and polymerization of ethylene with complexes of iron triad metals: influence of metal nature and new prospects // *Russ. Chem. Rev.*, 2022, vol.91(3), p.RCR5021.

54. Guo J., Chen Q., Zhang W., Liang T., Sun W.-H. The benzhydryl-modified 2-imino-1,10-phenanthrolyliron precatalyst in ethylene oligomerization // *J. Organomet. Chem.*, 2021, vol.936, p.121713.

55. Sheng D., Zhang Y., Wang Z., Xu G., Song Q., Shan D., Hou H. Selective ethylene oligomerization based on Fe-containing metal-organic coordination polymer catalysts // *J. Organomet. Chem.*, 2021, vol.956, p.122128.

56. Maksakova I.S., Pervova I.G., Belov G.P., Khasbiullin I.I., Ivanova N.A., Frolova E.N., Lipunov I.N. Synthesis, structure, and catalytic properties of iron complexes with mono- and bisformazans in sulfide oxidation and ethylene oligomerization reactions // *Pet. Chem.*, 2015, vol.55, p.217–223.

57. Hua-yi L., Bao-gen D., You-liang H. The influence of substituent electronic effect on ethylene oligomerization activities of bis(imino)pyridyl Fe(II) catalysts: a combined molecular mechanics

and charge equilibration method // *Chinese Journal of Polymer Science*, 2009, vol.27(5), p.711-717.

58. Guo C.Y., Xu H., Zhang M.G., Zhang X.H., Yan F.W., Yuan G.Q. Immobilization of bis(imino)pyridine iron complexes onto mesoporous molecular sieves and their catalytic performance in ethylene oligomerization // *Catal. Commun.*, 2009, vol.10, p.1467-1471.

59. Kaul F.A.R., Puchta G.T., Frey G.D., Herdtweck E., Herrmann W.A. Iminopyridine Complexes of 3d Metals for Ethylene Polymerization: Comparative Structural Studies and Ligand Size Controlled Chain Termination // *Organometallics*, 2007, vol.26, p.988-999.

60. Xie G., Li T., Zhang A. Highly active and selective ethylene oligomerization catalysts: Asymmetric 2,6-bis(imino)pyridyl iron (II) complexes with alkyl and halogen substituents // *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, vol.13, p.1199-1202.

61. Bianchini C., Mantovani G., Meli A., Migliacci F., Zanobini F., Laschi F., Sommazzi A. Oligomerisation of Ethylene to Linear α -Olefins by new Cs- and Cl-Symmetric [2,6-Bis(imino)pyridyl]iron and -cobalt Dichloride Complexes // *Eur. J.Inorg. Chem.*, 2003, vol.2003(8), p.1620-1631.

62. Sun W.-H., Xing Q., Yu J., Novikova E., Zhao W., Tang X., Liang T., Redshaw C. Probing the Characteristics of Mono- or Bimetallic (Iron or Cobalt) Complexes Bearing 2,4-Bis(6-iminopyridin-2-yl)-3H-benzazepines: Synthesis, Characterization, and Ethylene Reactivity // *Organometallics*, 2013, vol.32, p.2309-2318.

63. Zhang N., Wang J., Huo H., Chen L., Shi W., Li C., Wang J. Iron, cobalt and nickel complexes bearing hyperbranched iminopyridyl ligands: Synthesis, characterization and evaluation as ethylene oligomerization catalysts // *Inorg. Chim. Acta*, 2018, vol.469, p.209-216.

64. Li C.-Q., Wang F.-F., Gao R., Sun P., Zhang N., Wang J. Bidentate iron complexes based on hyperbranched salicylaldimine ligands and their catalytic behavior toward ethylene oligomerization // *Transit. Met. Chem.*, 2017, vol.42, p.339-346.

65. Nyamato G.S., Alam M.G., Ojwach S.O., Akerman M.P. (Pyrazolyl)-(phosphinoyl) pyridine iron (II), cobalt (II) and nickel (II) complexes: Synthesis, characterization and ethylene oligomerization studies // *J. Organomet. Chem.*, 2015, vol.783, p.64-72.

66. Ba J., Du S., Yue E., Hu X., Flisak Z., Sun W.-H. Constrained formation of 2-(1-(arylimino)ethyl)-7-arylimino-6,6-dimethylcyclopentapyridines and their cobalt(II) chloride complexes: Synthesis, characterization and ethylene polymerization // *Royal Society of Chemistry, Advances*, 2015, vol.5, p.32720–32729.

67. Guo J., Zhang W., Liang T., Sun W.-H. Revisiting the 2-imino-1,10-phenanthrolylmetal precatalyst in ethylene oligomerization: Benzhydryl-modified cobalt (II) complexes and their dimerization of ethylene // *Polyhedron* 2021, vol.193, p.114865.

68. Antonov A.A., Semikolenova N.V., Talsi E.P., Bryliakov K.P. Catalytic ethylene oligomerization on cobalt(II) bis(imino)pyridine complexes bearing electron-withdrawing groups // *J. Organomet. Chem.*, 2019, vol.884, p.55–58.

69. Caovilla M., Thiele D. de Souza R.F., Gregorio J.R., Bernardo-Gusmao K. Cobalt- β -diimine complexes for ethylene oligomerization // *Catal. Commun.* 2017, vol.101, p.85–88.

70. Khoshsefat M., Ahmadjo S., Zohuri G.H., Ma Y., Sun W.-H. From tetramerization to oligomerization/polymerization of ethylene by dinuclear pyridyl-imine Co- and Ni-based catalysts // *Appl. Organomet. Chem.*, 2023, vol.37, p.e7226.

71. Wei W., Yu B., Alam F., Huang Y., Cheng S., Jiang T. Cobalt (II)-based ethylene dimerization catalysts with silicon-bridged diphosphine ligands // *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, vol.32, p.e4604.

72. Zhang L., Meng X.J., Chen Y.H., Cao C.G., Jiang T. Chromium-Based Ethylene Tetramerization Catalysts Supported by Silicon-Bridged Diphosphine Ligands: Further Combination of High Activity and Selectivity. *Chemcatchem*, 2017, vol.9, p.76–79.

73. Härzschel S., Kühn F.E., Wöhl A., Müller W., Al-Hazmi M.H., Alqahtani A.M., Müller B.H., Peulecke N., Rosenthal U. Comparative study of new chromium-based catalysts for the selective tri- and tetramerization of ethylene // *Catal. Sci. Technol.*, 2015, vol.5, p.1678–1682.

74. Liu J., Wang J., Chen L., Zhang N., Lan T., Wang L. Ethylene Oligomerization Study Bearing Nickel (II) and Cobalt

(II) Complexes with N, O-Donor Schiff Bases as Ligands // *Chemistry select*, 2019, vol.4, p.13959–13963.

75. Wang J., Li H.-Y., Song L., Shi W.-G., Zhang N., Li C.-Q. Cobalt complexes based on dendritic PAMAM bridged salicylaldehyde ligands: Synthesis, characterization and performance in ethylene oligomerization // *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, 2016, vol.53, p.709–715.

76. Li C., Wang F., Lin Z., Zhang N., Wang J. Cobalt complexes based on hyperbranched salicylaldehyde ligands as catalyst precursors for ethylene oligomerization // *Appl. Organomet. Chem.*, 2017, vol.31, p.e3756.

77. Ngcobo M., Nyamato G.S., Ojwach S.O. Structural elucidation of N⁺O (ethylimino-methyl)phenol Fe(II) and Co(II) complexes and their applications in ethylene oligomerization catalysis // *Mol. Catal.*, 2019, vol.478, p.110590.

78. Ngcobo M., Nose H., Jayamani A., Ojwach S.O. Structural and ethylene oligomerization studies of chelating (imino)phenol Fe(II), Co(II) and Ni(II) complexes: An experimental and theoretical approach // *New Journal of Chemistry*, 2022, vol.46, p.6219–6229.

79. Breuil P.A.R., Magna L., Olivier-Bourbigou H. Role of Homogeneous Catalysis in Oligomerization of Olefins: Focus on Selected Examples Based on Group 4 to Group 10 Transition Metal Complexes // *Catal. Lett.*, 2015, vol.145, p.173–192.

80. Deckers P.J.W., Hessen B., Teuben J.H. Switching a Catalyst System from Ethene Polymerization to Ethene Trimerization with a Hemilabile Ancillary Ligand // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, vol.40, p.2516-2519.

81. Huang J., Wu T., Qian Y. Ethylene trimerization with a half-sandwich titanium complex bearing a pendant thienyl group // *Chem. Commun.*, 2003, vol.22, p.2816-2817.

82. Wu T., Qian Y., Huang J. Catalytic trimerization of ethylene by half-sandwich titanium complexes bearing a pendant ethereal group // *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2004, vol.214(2), p.227-229.

83. Braunstein P., Naud F. Hemilability of Hybrid Ligands and the Coordination Chemistry of Oxazoline-Based Systems // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, vol.40, p.680-699.

84. Don B., Mehrotra R. C., Rothwell I., Singh A. Alkoxo and Aryloxo derivatives of metals, Academic Press, 2001, 701p.

85. Cazaux J.B., Braunstein P., Magna L., Saussine L., Oliver-Bourbigou H. Mono (aryloxo) Titanium (IV) Complexes and Their Application in the Selective Dimerization of Ethylene // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, vol.20, p.2942-2950.

86. Grasset F., Cazaux J.B., Magna L., Braunstein P., Oliver-Bourbigou H. New bis(aryloxy)-Ti (IV) complexes and their use for the selective dimerization of ethylene to 1-butene // *Dalton Trans.*, 2012, vol.41, p.10396-10404.

87. Suzuki Y., Kinoshita S., Shibahara A., Ishii S., Kawamura K., Inoue Y., Fujita T. Trimerization of Ethylene to 1-Hexene with Titanium Complexes Bearing Phenoxy-Imine Ligands with Pendant Donors Combined with MAO // *Organometallics*, 2010, vol.29, p.2394-2396.

88. Kinoshita S., Kawamura K., Fujita T. Early-transition-metal catalysts with phenoxy-imine-type ligands for the oligomerization of ethylene // *Chemistry an Asian Journal*, 2011, vol.6(2), p.284-290.

89. Makio H., Terao H., Iwashita A., Fujita T. FI Catalysts for Olefin Polymerization - A Comprehensive Treatment // *Chem. Rev.*, 2011, vol.111(3), p.2363-2449.

90. Suttill J.A., McGuinness O.S., Gardiner M.G., Evans S.J. Ethylene polymerisation and oligomerisation with arene-substituted phenoxy-imine complexes of titanium: investigation of multi-mechanism catalytic behavior // *Dalton Trans.*, vol.2013, vol.42, p.4185-4196.

91. Suttill J.A., Shaw M.F., McGuinness O.S., Gardiner M.G., Evans S.J. Synthesis of Ti(IV) complexes of donor-functionalised phenoxy-imine tridentates and their evaluation in ethylene oligomerisation and polymerization // *Dalton Trans*, 2013, vol.42, p.9129-9138.

92. Rogers R.D., Seddon K.R. Ionic Liquids—Solvents of the Future // *Science custom publishing*, 2003, vol.302, p.792-793.

93. Adam J.G., Johan J., Christopher H. Industrial Applications of Ionic Liquids // *Molecules*, 2020, vol.25(21), p.5207-5238.

94. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications // *Applied Catalysis A.*, 2010, vol.373, p.1-56.

95. Csaba F., Eszter K., Zoltán E., Jenő H., Skoda-Földes R. The Use of Ionic Liquids in the Oligomerization of Alkenes // *IN-*

TECH, Chapter - Oligomerization of Chemical and Biological Compounds, 2014. doi: 10.5772/57478

96. Vinayagamoorathi R., Viswanathan B., Krishnamurthy K.R. Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability, Chapter - Catalytic Conversion of Alcohols into Value-Added Products, 2021, Springer, 505-590 p.

97. Vijayakrishna K., Manojkumar K., Sivaramakrishna A. Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology, chapter - Ionic Liquids as Solvents and/or Catalysts in Polymerization, 2016, Springer Berlin, Heidelberg, 355-387 p.

98. Robin D.R., Kenneth R.S., Sergei V. Green Industrial Applications of Ionic Liquids, Springer Dordrecht, 2003, p.553.

99. Ziyauddin S.Q., Krishna M.D., Bhalchandra M.B. Applications of ionic liquids in organic synthesis and catalysis // *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2014, vol.16, p. 1487–1513.

100. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Seidova Kh.H., Karayeva E.M., Nazarov I.G., Abdullayeva A.M. Oligomerization and alkylation decene-1 in the presence chloroaluminate ionic liquids // *American Journal of Chemistry and Application* 2015, vol.2(3), p.21-26.

101. Аскерова Х.Г., Алиева Р.В., Азизов А.Г., Ахмедбекова С.Ф. Олигомеризация додецена-1 в присутствии новых ионно-жидкостных каталитических систем // *Технологии нефти и газа*, 2013, №4, с.32-36.

102. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Jafarov R.P., Seidova Kh.H. Kinetic regularities of oligomerization of decene-1 in the presence of the ionic liquid of chloroaluminate type // *Am. J. Chem. Mater. Sci.*, 2014, vol.1(3), p.18-23.

103. Aliyeva R.V., Babashova Y.M., Khamiyev M.J., Bagirova Sh.R., Azizbeyli H.R. The alkylation of oil fractions rich in aromatic hydrocarbons with C₆, C₈ and C₁₀ α - olefins in the presence of ionic liquids catalytic systems // *Appl Petro. Chem. Res.*, 2021, vol.11, p.65–77.

104. Азизов А.Г., Алиева Р.В., Мамедова Е.М., Багирова Ш.Р., Сеидова Х.Г. (Олиго) алкилирование фракций бакинских нефтей C₆-C₁₂ α-олефинами в присутствии ионных жидкостей // *Актуальные проблемы нефтехимии*, 2016, с.165-166.

105. Babaşova Y.M. İon maye və polimer kompozit katalitik sistemlər iştirakında aromatik karbohidrogenlərin C₆, C₈ və C₁₀ α-olefinlərlə (oliqo)alkilləşmə prosesinin tədqiqi, kimya üzrə fəlsəfə doktorluğu dissertasiyası, Bakı – 2023.

106. Azizov A.H., Amanullayeva G.I., Aliyeva R.V., Aliyev B.M., Bektashi N.R. The new esterification catalysts and the nature of reactions proceeding at esterification of synthetic naphthenic acids in their presence, *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol.396, p.20-33.

107. Azizbeyli H.R., Aliyeva R.V., Bagirova Sh.R., Samedova F.I., Hasanova R.Z. The selective treatment of viscous distillate from baku crude oils with the mixture of solvents (N-methylpyrrolidone: N-formilmorpholine) // *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2012, vol.13(4), p.343-346.

108. Nasirov F.A., Novruzova F.M., Aslanbeili A.M., Azizov A.G. Ionic liquids in catalytic processes of transformation of olefins and dienes (Review). *Petroleum Chemistry*, 2007, vol.47(5), p.309–317.

109. Chiappe C., Rajamani S. Structural effects on the physico-chemical and catalytic properties of acidic ionic liquids: An overview // *European Journal of Organic Chemistry*, 2011, vol.(28), p.5517-5539.

110. Cui X., Zhang S., Shi F., Ma X., Lu L., Deng Y. The influence of the acidity of ionic liquids on catalysis, *ChemSusChem*, 2010, vol.3, p.1043-1047.

111. Wasserscheid P., Keim W. Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, vol.39, p.3772–3789.

112. Welton T. Ionic liquids in catalysis // *Coord. Chem. Rev.*, 2004. vol.248, p.2459–2477.

113. Gordon C.M. New developments in catalysis using ionic liquids // *App. Catal. A Gen.*, 2001, vol.222, p.101–117.

114. Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E. Ionic liquids: applications in catalysis, *Today*, 2002, vol.74, p.157–189.

115. Chris H., Parvulescu V. Catalysis in Ionic Liquids: From Catalyst Synthesis to Application, Royal Society of Chemistry, 2014, 620 p.

116. Хамиев М.Д. Олигомеризация этилена в присутствии ионных жидкостей // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*, 2015, т.16,4(64), с.341-354.

117. Carlin R.T. Complexation of Cp_2MCl_2 in a chloroaluminate molten salt: relevance to homogeneous Ziegler-Natta catalysis // *J. Mol. Catal.*, 1990, v.63, p.125 – 129.

118. Carlini C., Isola M., Liuzzo V., et al. Ethylene oligomerization by novel catalysts based on bis(salicylaldiminate)nickel(II) complexes and organoaluminium co-catalysts // *Appl. Catal. A. Gen.*, 2002, №231, p.307-320.

119. Chaunvin Y., Einloft S., Olivier H. Catalytic Dimerization of Propene by Nickel-Phosphine Complexes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/ $\text{AlEt}_x\text{Cl}_{3-x}$ ($x=0.1$) Ionic Liquids // *Jnd. Eng. Chem. Res.*, 1995, vol.34, p.1149-1155.

120. Lecocq V., Olivier-Bourbigou H. Biphasic Ni-Catalyzed Ethylene Oligomerization in Ionic Liquids // *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 2007, vol.62, p.761-773.

121. Bernardo – Gusmao K., Trevisan Q. L., de Souza R.F., François L., Christophe L., Régis R. Biphasic oligomerization of ethylene with nickel-1,2-diiminophosphorane complexes immobilized in 1-n-butyl-3-methylimidazolium // *Journal of Catalysis*, 2003, vol.219, p.59-62.

122. Chauvin Y., Einloft S., Olivier H. Catalytic dimerization of propene by nickel-phosphine complexes in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/ $\text{AlEt}_x\text{Cl}_{3-x}$, ($x=0,1$) ionic liquids // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1995, vol.34, p.1149-1155.

123. Pei L., Xiamei L., Haiyang G., Qing W. Biphasic oligomerization of ethylene with nickel complexes immobilized in organochloroaluminate ionic liquids // *Applied Organometallic Chemistry*, 2009, vol.23, p.455-459.

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

125. Chauvin Y., Olivier H., Wyrvalski C. N. Oligomerization of n-Butenes Catalyzed by Nickel Complexes Dissolved in Organochloroaluminate Ionic Liquids // *J. Catal.*, 1997, vol.165, p.275–278.

126. Wasserscheid P., Gordon C.M., Hilgers C. Ionic liquids: polar, but weakly coordinating solvents for the first biphasic

oligomerisation of ethene to higher alpha-olefins with cationic Ni complexes // *Chem. Commun.*, 2001, vol.13, p.1186- 1187.

127. Wasserscheid P., Hilgers C., Keim W. Ionic liquids—weakly-coordinating solvents for the biphasic ethylene oligomerization to α -olefins using cationic Ni-complexes // *J. Mol. Catal. A.*, 2004, p.83-90.

128. Meching S., Johnson L.K., Wang L., Brookhardt M. Mechanistic studies of the Palladium-catalyzed copolymerization of ethylene and α -olefins with methyl acrylate // *J.Am.Chem.Soc.*, 1988, vol.120, p.888 – 889.

129. Xamiyev M.C. Calanmış ion maye liqandlı Zr – əsaslı katalitik sistemlərin iştirakında etilendən yüksək olefinlərin və yağların alınması, kimya üzrə fəlsəfə doktoru dissertasiya – Bakı, 2017. 183 s.

130. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // *Нефтехимия*, 1984, №4, с.450 – 459.

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

132. Patent 95/21871 WO, 1995. Abdul-Sada A.K., Seddon K.R., Stewart N.J. Ionic liquids of ternary melts.

133. Stenzel O., Brüll R., Wahner U.M., Sanderson R.D. Oligomerization of olefins in a chloroaluminate ionic liquid // *J. Mol. Catal. A.*, 2003, vol.192, p.217 – 222.

134. Gu Y., Shi F., Deng Y. SO₃H-functionalized ionic liquid as efficient, green and reusable acidic catalyst system for oligomerization of olefins // *Catal. Commun.* 2003, vol.4, p.597–601.

135. Matthias D., Helmut G. Heavy metal with a heavy impact: olefin dimerization reactions in triphenyl bismuth buffered chloroaluminate ionic liquids // *Chem.Cat.Chem.*, 2011, vol.3, p.1799–1804.

136. Ochędzan-Siodłak W., Katarzyna D. Metallocenes and post-metallocenes immobilized on ionic liquid-modified silica as catalysts for polymerization of ethylene // *Applied Catalysis A: General*, 2014, vol. 484, p.134–141.

137. Ke – Ming S., Hai – Yang Q., Feng – Shou L., Jin P., Li-Hua G., Shao-Bo Z., Qing W. Ionic liquids – supported Bis (Salicylaldimine) Nickel complexes: Robust and Recyclable ca-

talysts for ethylene oligomerization in biphasic solvent system // *J.Catalysis Letters*, 2009, vol. 131, p.566 – 573.

138. Thiele D., de Souza R.F. Oligomerization of ethylene catalyzed by Iron and Cobalt in organoaluminate dialkylimidazolium ionic liquids // *Catal. Lett.*, 2010, vol.138, p.50 – 55.

139. Thiele D., de Souza R.F. Biphasic ethylene oligomerization using bis(imino)pyridine cobalt complexes in methyl-butylimidazolium organochloroaluminate ionic liquids // *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2011, vol.340, p.83-88.

140. Thiele D., de Souza R.F. The role of aluminum species in biphasic butene dimerization catalyzed by nickel complexes // *Journal of Molecular Catalysis A.*, 2007, vol.264, p.293–298.

141. Guillaume P., Mickaël C., Vitaly O., Franck D. Recent Breakthroughs in the Conversion of Ethanol to Butadiene // *Catalysts*, 2016, vol.6, p.203-238.

142. Nathaniel M.E., Mrunmayi D.K., Buchanan J.S., Dumesic J.A., George W.H. Chemistries and processes for the conversion of ethanol into middle-distillate fuels // *Nature Reviews Chemistry*, 2019, vol.3, p.223–249.

143. McManus M.T. Annual Plant Reviews, The Plant Hormone Ethylene, New York, Wiley-Blackwell, 2012, 416p.

144. Yang S.F., Hoffman N.E. Ethylene Biosynthesis and its Regulation in Higher Plants // *Annu. Rev. Plant Physiol.*, 1984, vol.35, p.155–189.

145. Lynch S., Eckert C., Yu J., Gill R., Maness P.-C. Overcoming substrate limitations for improved production of ethylene in *E. coli*. // *Biotechnol. Biofuels*, 2016, vol.9, p.3-13.

146. Nickerson W.J. Ethylene as a metabolic product of the pathogenic fungus, *Blastomyces dermatitidis* // *Arch Biochem.*, 1948, vol.17, p.225–233.

147. Eckert C., Xu W., Xiong W., Lynch S., Ungerer J., Tao L., Gill R., Maness P.-C., Yu J. Ethylene-forming enzyme and bioethylene production // *Biotechnol. Biofuels*, 2014, vol.7, p.33.

148. Markham J.N., Tao L., Davis R., Voulis N., Angenent L.T., Ungerer J., Yu J. Techno-economic analysis of a conceptual biofuel production process from bioethylene produced by photosynthetic recombinant cyanobacteria // *Green Chem.*, 2016, vol.18, p.6266–6281.

149. Mohsenzadeh A., Zamani A., Taherzadeh M.J., Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation // *Chem. Bio. Eng. Rev.*, 2017, vol.4, p.75–91.

150. Zhang M., Yu Y. Dehydration of ethanol to ethylene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, vol.52, p.9505–9514.

151. Fan D., Dai D.J., Wu H.S. Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations // *Materials*, 2013, vol.6, p.101–115.

152. Eisele P., Killpack R., Propene. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Wiley-VCH Verlag Germany, 2011, ISBN 9783527306732.

153. Sahebdehfar S., Zangeneh F.T. Dehydrogenation of Propane to Propylene Over Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts: The influence of operating conditions on product selectivity // *Iran. J. Chem. Eng.*, 2010, vol.7, p.51–57.

154. Lwin S., Wachs I.E. Olefin Metathesis by Supported Metal Oxide Catalysts // *ACS Catal.* 2014, vol.4, p.2505–2520.

155. Kosaric N., Duvnjak Z., Farkas A., Sahm H., Bringer-Meyer S., Goebel O., Mayer D., Kosaric N., Duvnjak Z., Farkas A. Ethanol. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Germany, 2011, 1–72p.

156. Althoff J., Biesheuvel K., De Kok A., Pelt H., Ruitenbeek M., Spork G., Tange J., Wevers R. Economic Feasibility of the Sugar Beet-to-Ethylene Value Chain. *ChemSusChem* 2013, 6, 1625–1630.

157. Sheldon R.A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: State of the art. *Green Chem.* 2014, 16, 950–963.

158. Fukumoto M., Kimura A. Process for the Manufacture of Ethylene by Dehydration of Ethanol. EP 2594546 A1, 17 November 2011.

159. Chen Y., Wu Y., Tao L., Dai B., Yang M., Chen Z., Zhu X. Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.*, 2010, vol.16, p.717–722.

160. Wu L., Shi X., Cui Q., Wang H., Huang H. Effects of the SAPO-11 synthetic process on dehydration of ethanol to ethylene // *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2011, vol.5, p.60–66.

161. Zhang D., Wang R., Yang X. Effect of P content on the catalytic performance of P-modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene // *Catal. Lett.* 2008, vol.124, p.384–391.

162. Patent 8822748 B2 USA, 2008. Patrick G.B., Partington S.R. Process for Preparing Ethene.
163. Kochar N.K., Merims R., Padia A.S. Ethylene from Ethanol // *Chem. Eng. Prog.*, 1981, vol.6, p.66–70.
164. Ondrey G. The Launch of a New Bioethylene-Production Process // *Chemical Engineering*, 2014. Vol.121(5), p.11
165. Chen G., Li S., Jiao F., Yuan Q. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in microchannel reactors // *Catal. Today*, 2007, vol.125, p.111–119.
166. Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization // *ACS Catal.*, 2015, vol.5, p.1922–1938.
167. Liu Z., Liang J. Methanol to olefins conversion catalysts // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1999, vol.4, p.80–84.
168. Galindo C.P., Badr O. Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol // *Energy Convers. Manag.*, 2007, vol.48, p.519–527.
169. Taylor C.E., Noceti R.P., Joseph R.D. New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol // *Catal. Today*, 2000, vol.55, p.259–267.
170. Olsbye U., Svelle S., Bjorgen M., Beato P., Janssens T.V.W., Joensen F., Bordiga S., Lillerud K.P. Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, vol.51, p.5810–5831.
171. Güllü D., Demirbas A. Biomass to methanol via pyrolysis process // *Energy Convers. Manag.*, 2001, vol.42, p.1349–1356.
172. Liang J, Li H, Zhao S, Guo W, Wang R, Ying M. Characteristics and performance of SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion // *Appl. Catal.*, 1990, vol.64, p.31–40.
173. Raffelt K., Henrich E., Koegel A., Stahl R., Steinhardt J., Weirich F. The BTL2 Process of Biomass Utilization Entrained-Flow Gasification of Pyrolyzed Biomass Slurries // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2006, vol.129, p.153–164.
174. Henrich E., Dahmen N., Dinjus E. Cost estimate for biosynfuel production via biosyncrude gasification // *Biofuels Bioprod. Biorefin.*, 2009, №.3, p.28–41.

175. Wright M.M., Brown R.C., Boateng A.A. Distributed processing of biomass to bio-oil for subsequent production of Fischer-Tropsch liquids. *Biofuels Bioprod. Biorefin.*, 2008, №2, p.229–238.

176. Haro P., Trippe F., Stahl R., Henrich E. Bio-syngas to gasoline and olefins via DME—A comprehensive techno-economic assessment // *Appl. Energy*, 2013, vol.108, p.54–65.

177. Kvisle S., Fuglerud T., Kolboe S., Olsbye U., Lillerud K.P., Vora B.V., Kvisle S., Fuglerud T., Kolboe S., Olsbye U. Methanol-to-Hydrocarbons. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag, Germany, 2008, 4270p.

178. Chiericato A., Ochoa J.V., Cavani F. Olefins from Biomass. In *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks*; Cavani, F., Albonetti, S., Basile, F., Gandini, A., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2016.

179. Banks R.L., Kukes S.G. New developments and concepts in enhancing activities of heterogeneous metathesis catalysts // *J. Mol. Catal.*, 1985, vol.28, p.117–131.

180. Knifton J.F., Sanderson J.R., Stockton M.E. Tert-butanol dehydration to isobutylene via reactive distillation // *Catal. Lett.*, 2001, vol.73, p.55–57.

181. Kozłowski J.T., Davis R.J. Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols // *ACS Catal.*, 2013, №3, p.1588–1600.

182. Dowson G.R.M., Haddow M.F., Lee J., Wingad R.L., Wass D.F. Catalytic conversion of ethanol into an advanced biofuel: Unprecedented selectivity for n-butanol // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, vol.52, p.9005–9008.

183. Popoff N., Mazoyer E., Pelletier J., Gauvin R.M., Taoufik M., Expanding the scope of metathesis: A survey of polyfunctional, single-site supported tungsten systems for hydrocarbon valorization // *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol.42, p.9035–9054.

184. Inoue K., Inaba M., Takahara I., Murata K. Conversion of ethanol to propylene by H-ZSM-5 with Si/Al ratio of 280 // *Catal. Lett.*, 2010, vol.136, p.14–19.

185. Kazuhisa M., Takahara I., Inaba M. Propane Formation by Aqueous-Phase Reforming of Glycerol over Pt/H-ZSM5 Catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2008, vol.93, p.59–66.

186. Lin B., Zhang Q., Wang Y. Catalytic conversion of ethylene to propylene and butenes over H-ZSM-5 // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, vol.48, p.10788–10795.

187. Huangfu J., Mao D., Zhai X., Guo Q. Remarkably enhanced stability of HZSM-5 zeolite co-modified with alkaline and phosphorous for the selective conversion of bio-ethanol to propylene // *Appl. Catal. A Gen.*, 2016, vol.520, p.99–104.

188. Zhang N., Mao D., Zhai X. Selective conversion of bio-ethanol to propene over nano-HZSM-5 zeolite: Remarkably enhanced catalytic performance by fluorine modification // *Fuel Process. Technol.*, 2017, vol.167, p.50–60.

189. Hayashi F., Iwamoto M. Yttrium-modified ceria as a highly durable catalyst for the selective conversion of ethanol to propene and ethane // *ACS Catal.*, 2013, №3, p.14–17.

190. Hayashi F., Tanaka M., Lin D., Iwamoto M. Surface structure of yttrium-modified ceria catalysts and reaction pathways from ethanol to propene // *J. Catal.*, 2014, vol.316, p.112–120.

191. Iwamoto M., Mizuno S., Tanaka M. Direct and selective production of propene from bio-ethanol on Sc-loaded In_2O_3 catalysts // *Chem. A Eur. J.*, 2013, vol.19, p.7214–7220.

192. Xia W., Wang F., Mu X., Chen K., Takahashi A., Nakamura I., Fujitani T. Catalytic performance of H-ZSM-5 zeolites for conversion of ethanol or ethylene to propylene: Effect of reaction pressure and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio // *Catal. Commun.*, 2017, vol.91, p.62–66.

193. Xue F., Miao C., Yue Y., Hua W., Gao Z. Direct conversion of bio-ethanol to propylene in high yield over the composite of In_2O_3 and zeolite beta // *Green Chem.*, 2017, vol. 19(23), p.5582–5590.

194. Patent 20110224470 USA, 2011. AlHulteberg C., Brandin J. Process for Preparing Lower Hydrocarbons from Glycerol.

195. Blass S.D., Hermann R.J., Persson N.E., Bhan A., Schmidt L.D. Conversion of glycerol to light olefins and gasoline precursors // *Appl. Catal. A Gen.*, 2014, vol.475, p.10–15.

196. Yu L., Yuan J., Zhang Q., Liu Y.M., He H.Y., Fan K.N., Cao Y. Propylene from renewable resources: Catalytic conversion of glycerol into propylene // *Chem.Sus.Chem.*, 2014, №7, p.743–747.

197. Sun D., Yamada Y., Sato S. Efficient production of propylene in the catalytic conversion of glycerol // *Appl. Catal. B Environ.*, 2015, vol.174, p.13–20.

198. Patent 2013090076 A1 WO, 2013. Deshpande R., Davis P., Pandey V., Kore N. Dehydroxylation of Crude Alcohol Streams Using a Halogen-Based Catalyst.

199. Pyl S.P., Schietekat C.M., Reyniers M.F., Abhari R., Marin G.B., Van Geem K.M. Biomass to olefins: Cracking of renewable naphtha // *Chem. Eng. J.*, 2011, vol.176–177, p.178–187.

200. Patent 8581013 B2 USA, 2013. Ramin A.H., Lynn Tomlinson G.R. Biorenewable Naphtha Composition and Methods of Making Same.

201. Angelici C., Weckhuysen B.M., Bruijninx P.C.A. Chemo-catalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals // *ChemSusChem*, 2013, №6, p.1595–1614.

202. Patent 2407291 A USA, 1946. Quattlebaum W.M., Jr., Toussaint W.J. Process of Making Olefins.

203. Toussant W.J., Dunn J.T., Jackson D.R. Production of Butadiene from Alcohol // *Ind. Eng. Chem.*, 1947, vol.39, p.120–125.

204. Makshina E.V., Dusselier M., Janssens W., Degreève J., Jacobs P.A., Sels B.F. Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene // *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol.43, p.7917–7953.

205. Chiericato A., Ochoa J.V., Bandinelli C., Fornasari G., Cavani F., Mella M. On the chemistry of ethanol on basic oxides: Revising mechanisms and intermediates in the lebedev and guerbet reactions // *ChemSusChem*, 2015, №8, p.377–388.

206. Xiu Z.L., Zeng A.P. Present state and perspective of downstream processing of biologically produced 1,3-propanediol and 2,3-butanediol // *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2008, vol.78, p.917–926.

207. Celinska E., Grajek W. Biotechnological production of 2,3-butanediol-Current state and prospects // *Biotechnol. Adv.*, 2009, vol.27, p.715–725.

208. Patent 2012177710A1 WO, 2012. Mark J.B., Anthony P.B., Robin E.O., Jun S.P.P. Microorganisms for Producing Butadiene and Methods Related Thereto.

209. Zhang D., Barri S.A.I., Chadwick D. N-Butanol to iso-butene in one-step over zeolite catalysts // *Appl. Catal. A Gen.*, 2011, vol.403, p.1–11.

210. Arpe H.-J., Weissmehl K. Industrial Organic Chemistry 5th edition; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2010, 525p.

211. Patent 899350 DE, 1953, Reppe W., Steinhofner A., Daumiller G. Verfahren zur Herstellung von Diolefinen.

212. Kopke M., Mihalcea C., Liew F., Tizard J.H., Ali M.S., Conolly J.J., Al-Sinawi B., Simpson S.D. 2,3-Butanediol Production by Acetogenic Bacteria, an Alternative Route to Chemical Synthesis, Using Industrial Waste Gas // *Appl. Environ. Microbiol.*, 2011, vol.77, p.5467–5475.

213. Mohammadi M., Najafpour G.D., Younesi H., Lahijani P., Uzir M.H., Mohamed A.R. Bioconversion of synthesis gas to second generation biofuels: A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2011, vol.15, p.4255–4273.

214. Choi D.W., Chipman D.C., Bents S.C., Brown R.C. A techno-economic analysis of polyhydroxyalkanoate and hydrogen production from syngas fermentation of gasified biomass // *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2010, vol.160, p.1032–1046.

215. <https://az.wikipedia.org/wiki/Alkenl%C9%99r>

216. Torres Galvis H.M., de Jong K.P. Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review // *ACS Catalysis*. 2013, №3, p.2130–2149.

217. Matar S. Hatch L.F. Chemistry of Petrochemical Processes; Gulf Professional Publishing: Houston, TX, USA, 2009, 392p.

218. Weissmermel K., Arpe H. Oxidation Products Ethylene. In Industrial Organic Chemistry; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 1978, p.145–192.

219. Hancsók J., Kasza T. The importance of isoparaffins at the modern engine fuel production. In: W. Bartz (ed) Proceedings of 8th International Colloquium Fuels 2011 / 8th International Colloquium Fuels, 2011, Stuttgart/Ostfildern, Germany: Esslingen: TAE, p.361-373.

220. Hancsók J., Magyar S., Holló A. Importance of isoparaffins in the crude oil refining industry // *Chemical Engineering Transactions*. 2007, vol.11, p.41-47.

221. Hancsók J., Krár M., Magyar Sz., Boda L., Holló A., Kalló D. Investigation of the production of high cetane number biogasoil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃ // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007, vol.101(1-2), p.148-152.

222. Krár M., Thernesz A, Tóth Cs, Kasza T, Hancsók J. Investigation of catalytic conversion of vegetable oil/gas oil mixtures // In: Halász I. (ed) *Silica and Silicates in Modern Catalysis, Kerala, India:Transworld Research Network*. 2010. p 435-455.

II FƏSİL

ETİLENİN OLİQOMERLƏŞMƏSİ İLƏ OLEFİNLƏRİN SƏNAYEDƏ ALINMA ÜSULLARI

Etiləndən XAO alınması üçün aparılan prosesləri təxmini olaraq selektiv və statistik oliqomerləşmə proseslərinə bölmək olar. Selektiv oliqomerləşmə proseslərinə etilenin dimerləşməsi, trimerləşməsi və tetramerləşməsi yolu ilə fərdi XAO selektiv şəkildə alındığı reaksiya və prosesləri əhatə etdiyi halda, statistik oliqomerləşmə prosesi onların homoloqlarının qarışıqlarının (C_4 - C_{40}) alınması ilə baş verən prosesləri özündə cəmləşdirir. Hal - hazırda XAO selektiv alınması üçün yaradılan texnologiyalar olefinlərin ümumi alınması üçün mövcud olan texnologiyaların 26%-ni təşkil edir. Etiləndən XAO selektiv alınması mövcud tələbatı ödəmək üçün ən yaxşı yol hesab edildiyindən bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar da intensiv olaraq artır [1].

2.1. Etilenin dimerləşmə prosesləri

2.1.1. “Alphabutol” prosesi

Buten-1 ($1-C_4$) XAO bazarının 31% - ni təşkil edən mühüm olefinlərdən biridir. O, əsasən neft emalı proseslərindən, etilenin oliqomerləşməsi və dimerləşməsindən alınır. Bunlardan ən əlverişlisi az enerji sərfi tələb edilən, əlavə ayırma kolonlarına ehtiyac olmayan etilenin dimerləşməsi prosesisidir. 1980 – ci ildən xətti quruluşlu aşağı sıxlıqlı və yüksək sıxlıqlı polietilenin istehsalı üçün birgə monomer olan $1-C_4$ selektiv alınması məsələsi ortaya çıxmışdır. Bununla əlaqədar olaraq, dünyada, o cümlədən Rusiya Elmlər Akademiyasının Fiziki Kimya Problemləri İnstitutunda (REAFKPI) elmi və tətbiqi xarakterli işlər aparılmışdır. Bu işlərin nəticəsi olaraq ilk dəfə yüksək təmizliyə və selektivliyə malik $1-C_4$ sənayedə alınması prosesi 1980 – ci illərdə Rusiyanın “OAO Stavropolimer” və “OAO Kazanorgsintez”də tətbiq olunmuşdur.

Etilenin dimerləşməsi prosesi $Ti(OC_4H_9)_4-AlR_3$ -modifikator (elektronodonor birləşməsi) katalitik sistem iştirakında, 65-90°C reaksiya temperaturunda və 0.5-0.8 MPa etilen təzyiqində aparılmışdır. Proses zamanı buten-1 ilə yanaşı 3-metilpenten-1, 2-etilbuten-1 və heksen-1 də alınmışdır. Reaksiya şəraitindən asılı olaraq bu məhsulların çıxımı aşağıdakı kimi olmuşdur: 90–95% 1-C₄, 0.3–0.6% 1-C₆, 1.5-3% 3-metilpenten-1, 3-6% 2-etilbuten-1, və 0.001-0.04% polimer məhsul [2].

REAFKPI, “OAO Stavropolpolimer” və “OAO Kazanorgsintez” ilə birlikdə 1-C₄ selektiv alınması üçün aparılan elmi tədqiqat işlərinin inkişafı Fransa Neft İnstitutu (FNI) tərəfindən Rusiyadan lisenziyanın alınması ilə nəticələndi. Tədqiqat işləri 1986 – cı ildə Taylandda “Alphabutol” prosesi adı altında, illik gücü 3000 ton/il olmaqla sənayedə tətbiq olunmağa başlandı. Buten istehsalı üçün “Alphabutol” prosesi SABIC firması ilə FNI arasındakı əməkdaşlıq əsasında 2005- ci ildə Nobel mükafatı almış Yves Çauvinin rəhbərliyi ilə işlənib hazırlanmışdır. O, kataliz sahəsində apardığı tədqiqatlar nəticəsində $Ti(OBu)_4/Al(C_2H_5)_3$ katalitik sistemin etilenin dimerləşməsində yüksək aktivliyə malik olması qənaətinə gəlmişdir [3]. “Alphabutol” prosesi etiləndən buten-1 alınması üçün hazırda dünyada mövcud olan yeganə prosesdir [4]. Homogen katalizatorlardan istifadə olunmaqla 90% - dən yuxarı selektivliklə və yüksək təmizlikli 1-C₄ istehsal olunur. Proses 55°C temperaturda, 2.5 MPa etilen təzyiqində, $Ti(OC_4H_9)_4-TEA$ və modifikatordan ibarət katalitik sistem iştirakında aparılır. Etilenin selektiv dimerləşməsi üçün bu qurğunun illik istehsal gücü 3000 ton/il təşkil edir.

Bunun ardınca dərhal Səudiyyə Ərəbistanının Əl Cübeyl şəhərində yerləşən SABIC firmasının tabeliyində olan “Petrokemya” şirkəti fəaliyyətə başlamışdır. Bu şirkətin mövcud iki zavodunun illik gücü 100000 ton /il təşkil edir. Fəaliyyətə başlayan bu əlavə zavod hesabına 2010 – cu ildə buten-1 istehsalı 48 milyon ton/il təşkil etmişdir. Hal – hazırda SABIC şirkətinin 70%-i Səudiyyə Ərəbistanı hökumətinə, qalan 30%-nə isə Səudiyyə Ərəbistanı və Körfəz Əməkdaşlıq Şurasının digər ölkələrinin özəl investorlarına məxsusdur. “Alphabutol” prosesi 1987 – ci ildən bəri SABIC firması və FNI

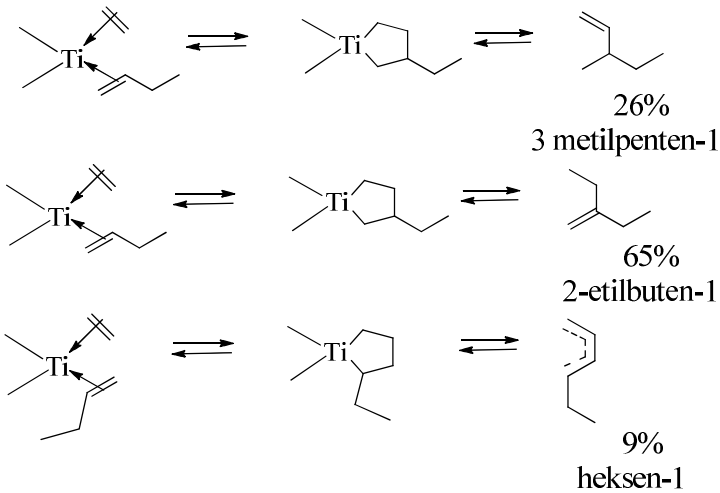
tərəfindən geniş modifikasiya olunmuşdur və hal – hazırda dünyanın 1-C₄ istehsal edən ən iri zavodlarından biri kimi Səudiyyə Ərəbistanında fəaliyyət göstərir. İndi bu əməkdaşlıq çərçivəsində hər iki tərəf 1-C₄ istehsalı üçün IFP-SABİC “Alphabutol” texnologiyası kimi qəbul olunmuş bu texnologiyaya birgə sahibdirlər. “AlphaButol” prosesi etilenin dimerləşməsi yolu ilə yüksək təmizliyə malik buten-1 istehsal etmək üçün sənayedə xüsusi çəkiyə malik olub hazırda dünyaya üzrə buten-1 istehsalının 32%-ni təmin edir [5]. Bu texnologiya əsasında tikilən zavodların sayı artdıqca dünyada 1-C₄ istehsalı da dinamik artacaqdır. Məsələn, 2023 - cü ildə Rusiyada “Baltic Chemical” şirkəti tərəfindən istismara verilməli olan zavodun illik gücünün 120000 ton/il olacağı proqnozlaşdırılmışdır [2,6,7].

Etilenin dimerləşməsi üçün “Alphabutol” prosesində istifadə olunan katalizatorlar LC225, BUCAT-1 adı ilə məlum olub inert mühitdə istifadə olunurlar [8, 9]. Proses 2.5 MPa etilen təzyiqində, 50-60⁰C temperaturda aparılır. Etilenin oliqomerləşməsi prosesi əsasən ekzotermiki olduğundan (istilik effekti -25 KCal/qmol) reaktor kənardan soyudulur. Reaksiya başa çatdıqdan sonra istifadə edilmiş katalizator və alınan məhsul deaktivləşdirici agent kimi amin birləşməsi ilə işlənir. Bu proses nəticəsində 91% buten-1 və 9% heksenlər alınır [3].

FNİ əməkdaşları tərəfindən prosesə temperaturun, təzyiqin və katalizatorun mol nisbətinin (Al/Ti) təsiri öyrənilmişdir. Temperaturun yüksəlməsi ilə katalizatorun aktivliyinin artmasına baxmayaraq, 1-C₄ üzrə selektivliyin azalması, heksenlərin və polimer məhsulun isə əmələ gəlməsinin yüksəlməsi müəyyən edilmişdir. Proses üçün optimal temperatur 50-60⁰C seçilmişdir. Etilenin təzyiqinin artırılması isə yüksək olefinlərin miqdarının azalmasına səbəb olur [10]. Prosesdə 1-C₄ selektivliklə alınmasına səbəb olan əsas parametrlərdən biri də Al/Ti molyar nisbətidir. Müəyyən edilmişdir ki, bu nisbət >10 olması polimerləşməyə, <10 olması isə dimerləşməyə səbəb olur. Etilenin selektiv dimerləşməsi üçün katalizatorun yüksək aktivliyi Al/Ti=2-4 molyar nisbətində təmin olunur [3].

“Alphabutol” prosesində istifadə olunan katalizator komponentləri reaktora ayrı – ayrılıqda yüklənir və onların bir – biri ilə qarşılıqlı

təsirindən kompleks katalitik sistem əmələ gəlir. Daha sonra 2 molekul etilenin Ti – alkil rabitəsinə daxil olması nəticəsində Ti (IV) heterotsikli formalaşır və daha sonra β-hidrogen eliminasiyası nəticəsində 1-C₄ əmələ gəlir (şəkil 2.1). Bu prosesdə 93% çıxımla 1-C₄ almaq mümkündür. Alınan 1-C₄ yüksək reaksiya qabiliyyəti ilə xarakterizə olunmamasına baxmayaraq proses zamanı 1-C₄ etilen ilə reaksiyaya daxil olur və əlavə reaksiyalar nəticəsində heksenin izomerləri alınır.

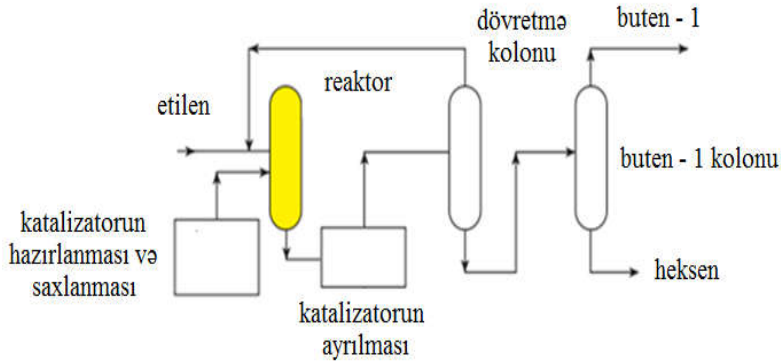


Şəkil 2.1. “Alphabetol” prosesində baş verən əlavə reaksiyalar nəticəsində alınan oliqomer məhsullar.

Əsas reaksiyanın, dimerləşmə reaksiyasının sürət sabiti trimerləşmədən xeyli yüksək olduğundan etilenin çevrilmə reaksiyasını tənzimləməklə əlavə oliqomer məhsulların alınmasını minimuma endirmək mümkündür.

Oliqomerləşmə prosesi maye fazada, mülayim şəraitdə (50-55°C) xüsusi həlledici tələb olunmadan aparılır. Reaksiya nəticəsində ayrılan istilik xarici soyutma ilə kənarlaşdırılır. Proses

başa çatdıqdan sonra reaksiya məhsulları katalizatordan ayrılır və alınmış oliqomerlər qarışığı buxarlandırılaraq distillə kolonuna yönəldilir. Burada, ilk öncə reaksiyaya daxil olmayan etilen ayrılaraq yenidən reaktora qaytarılır. Birinci distillə sütununda, reaksiyaya daxil olmamış etilen ayrıldıqdan sonra alınan reaksiya qarışığı ikinci kolona daxil olur, yüksək təmizliklə buten-1 və heksenin izomerləri ayrılır. Prosesin sxemi aşağıdakı şəkildə verilmişdir (şəkil 2.2).



Şəkil 2.2. “Alfabutanol” prosesinin sxemi.

Sənayedə mövcüd olan digər proseslərlə müqayisədə bu prosesdə yüksək təmizlikdə 1-C₄ almaq olur ki, bu da aşağı axın polietilen qurğularında etilenin təmizlənməsini minimuma endirməyə imkan verir. “Alfabutanol” prosesində alınan butenin tərkibi 99.5% 1-C₄ və <1500 ppm butan, <200 ppm 2-butenlər, <100 ppm heksenlərdən ibarət olur.

Bununla yanaşı “OAO Kazanorgsintez” tərəfindən 2008-ci ildə tikilmiş yeni zavodda ildə 20500 ton 1-C₄ istehsal olunur [2]. Bu proses qismən modifikasiya olunaraq, 40-70⁰C temperaturda, 2-3MPa etilen təzyiqində həyata keçirilir.

Ümumiyyətlə dimerləşmə prosesinin səmərəliliyi əsasən 1-C₄ üzrə selektivlik, katalizatorun aktivliyi (məhsuldarlıq) və sadə texnoloji avadanlıqla müəyyən olunur. Yuxarıda

qeyd olunduğu kimi hələlik bu sahədə sənayedə yeqanə tətbiqini tapmış effektiv proses “Alfabutanol” prosesidir. Amma bununla yanaşı 1-C₄ alınması üçün nikel, tantal, TEA və xrom əsasında alınan katalizatorlardan istifadə edilməsi ilə “Phillips”, “MIT” və “DOW” kimi tanınan proseslər də mövcuddur [11].

2.1.2. “Phillips” prosesi

Phillips dimerləşmə prosesi [11,12] heptanda sintez edilmiş EADX və bis(tri-n-butilfosfin) nikel dixloriddən ibarət və ümumiyyətlə tərkibində Ni - saxlayan katalitik sistemlər iştirakında aparılır. Bu prosədə reaktora daxil olan etilen ilk öncə ona xaricdən təzyiq vasitəsilə verilən katalizator komponentləri ilə təmasda olur. Reaksiya mühitində temperaturu saxlamaq üçün dövr edən qarışıq, reaktora daxil olmazdan əvvəl soyuducudan keçirilir. Katalizator komponentləri reaksiya sistemində daxil olarkən Al/Ni molyar nisbəti 0,7÷1,0 diapazonunda, proses zamanı isə bu nisbət 3÷5 arasında dəyişir, etilenin təzyiqi 1.4 MPa, reaksiya temperaturu 48⁰C və reagentlərin reaksiya mühitində orta qalma müddəti 30 dəqiqə təşkil edir. Reaksiya başa çatdıqdan sonra katalizator 2% - li asetat turşusu ilə deaktivləşdirilir.

2.1.3. “MIT” prosesi

Tərkibində tantal və ya niobium saxlayan katalitik sistemlərin iştirakı ilə etilenin dimerləşməsi üçün digər bir prosesin konsepsiyası “MIT” tədqiqatçıları tərəfindən işlənib hazırlanmışdır [13,14]. Bu texnologiyanın əsasını etileni buten-1 selektiv şəkildə dimerləşdirən metal hidrid əsaslı homogen katalizatorlar təşkil edir. Katalizator prekursoru tantal və ya niobiumun neopentiliden kompleksidir. Bu homogen katalizatorun hazırlanması oldukça mürəkkəb bir prosesdir. Tantal kompleksi tri-neopentil tantal dixlorid (Ta(CH₂Cme₃)₃Cl₂) ilə

neopentil litiumun ($\text{LiCH}_2\text{CMe}_3$) oktanda reaksiyasından alınır və termiki olaraq stabildir. Dimerləşmə prosesində həlledici kimi oktandan istifadə olunur və proses homogen fazada, 80°C temperaturda, 100 bar etilen təzyiqində aparılır. Temperaturun 80°C – də saxlanması buten-1-in buten-2-yə potensial izomerləşməsini minimuma endirmək baxımından olduqca vacibdir. Reaksiya zamanı katalizatorun deaktivləşməsinin qarşısını almaq üçün proses inert və quru mühitdə aparılır. Etilenin buten 1 – ə çevrilməsi 20%, alınan dimer fraksiyasında buten-1 – in selektivliyi isə 95% təşkil edir. Dimerləşmə reaktorundan çıxan məhsullar maye-buxar ayırıcısına göndərilir, burada etilen buten qarışığından ayrılır və yenidən prosesə cəlb edilir. Eyni zamanda həlledici də təmizləndikdən sonra yenidən sistemə qaytarılır. Butenlər distillə hissəsinə göndərilir və sonda yüksək təmizlikli buten-1 (99,9%) alınır.

2.1.4. “Dow” prosesi

Bu prosədə buten-1 alüminium üzvi birləşməsi kimi AlR_3 iştirakında etilenin dimerləşməsi ilə alınır [15,16]. Yüksək təmizliklə xarakterizə olunan etilen 2,7 MPa da işləyən dimerləşmə reaktoruna verilir. Dimerləşmə prosesi TEA iştirakında, homogen maye fazada, həlledici kimi tetradekan mühitində aparılır. Etilen/TEA çəki nisbəti 4000 ilə 8000 arasındadır. Reaktora tetradekanda hazırlanmış 0,4 % TEA məhlulu daxil edilir və müəyyən səviyyədə saxlanılır. Xüsusi istilik cihazı vasitəsilə mayeqaz qarışığı 277°C -ə qədər qızdırılır. Proses 5 saat müddətində davam etdirilir və bu şəraitdə etilenin çevrilməsi 25,7% təşkil edir. Alınan məhsul 95,5% buten-1-dən, az miqdarda heksenlər və digər oliqomerlərdən ibarət olur. Bu proses zamanı polimer əmələ gəlmir. Etilenin dimerləşməsi üzrə müxtəlif şirkətlər tərəfindən tətbiq olunan proseslər müqayisəli şəkildə cədvəl 2.1-də verilmişdir.

Cədvəl 2.1.

Müxtəlif şirkətlər tərəfindən patentləşdirilən etilenin dimerləşmə prosesləri

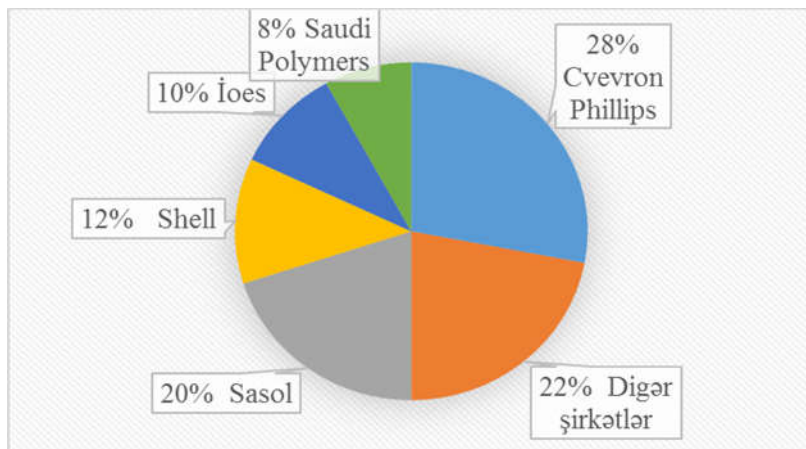
Prosess	Katalitik sistem	T, °C	P _{et} , MPa	Etilenin çevrilməsi, %	1-C ₄ , %	Qeydlər
Alphabetanol	Titan əsasında katalizator	50-60	2-3	80-85	93	İzomerləşmə və polimerləşmə proseslərinin zəif olması
Phillips	Nikel əsaslı katalizator	48	1.37	85-90	50-85	- Sis/trans-buten-2 yüksək miqdarı - Yüksək dərəcədə fraksiyalaşdırmaya ehtiyacın olması
MIT	Tantal və ya niobium neopentiliden kompleksli	80	10	20	95	-Katalizatorun çətin hazırlanması -Katalizatorun bərpasına ehtiyacın olması
Dow	Trietilalüminium	277	2.7	25.7	95.5	Aşağı çevrilmə
Adı məlum deyil	Xrom əsaslı katalizatorlar	79.9	1.32	8.9-31.5	53.5-82.4	Katalizatorun hazırlanma metodunun müərkəb olması

2.2. Etilenin trimerləşmə prosesləri

Dünyada heksen-1-ə olan tələbatın əsasən 20% - i etilenin statistik oliqomerləşmə prosesləri, qalan hissəsi isə etilenin selektiv trimerləşmə prosesləri əsasında ödənilir [17].

Etilenin selektiv trimerləşməsi üçün mövcud olan 150 – dən çox patentin əksər hissəsini tərkibində xrom saxlayan katalizatorlar təşkil edir. İlk dəfə olaraq etilenin selektiv trimerləşməsi üçün xrom kompleksləri “Union karbid” şirkətinin tədqiqatçıları tərəfindən aşkar edilmiş və 1967-ci ildə bu haqda məlumat verilmişdir [18]. Onlar qismən hidroliz olunmuş triizobutilalüminium ilə aktivləşdirilmiş xrom tris(2-etilheksanat) iştirakında etilenin polimerləşməsi zamanı alınan maye fraksiyanın tərkibində heksen – 1 – in üstünlük təşkil etdiyini müşahidə etmişdirlər. Bu irəliləyiş daha sonra selektiv trimerləşmə, tetramerləşmə və bu proseslərin sənaye səviyyəsinə çıxmasının təməlinə dayanmışdır. Xrom əsasında katalizatorlar iştirakında etilenin 1-C₆ selektiv trimerləşməsi prosesində ilk əvvəl aktivator rolunu qismən hidroliz edilmiş alkilalüminium - alüminiumoksan oynasa da bu proseslər sənaye miqyasında tətbiqini tapdıqdan sonra bu birləşmə alkilalüminium və ya xloralkilalüminium birləşmələri ilə əvəz olunmuşdur.

Hazırda heksen-1 əsasən etilenin oliqomerləşməsindən, trimerləşməsindən, Fişer Tropş prosesində və az miqdarda tetramerləşmə prosesindən alınır. Heksen-1 – in ən yaxşı istehsalçıları “Chevron Phillips”, “Sasol”, “Shell Chemical”, “Ineos” və “Saudi Polymers” müəssisələridir və onlar dünya üzrə 1-C₆ istehsalının təxminən 78%-ni təmin edirlər (şəkil 2.3). Bunlar arasında 1-C₆ istehsalı tərkibində xrom olan katalitik sistemlərdən istifadə etməklə əsasən “Chevron Phillips” şirkəti tərəfindən həyata keçirilir [19].



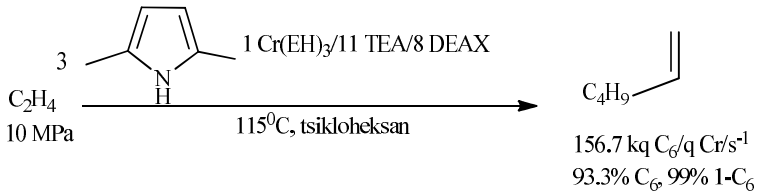
Şəkil 2.3. Dünyada heksen-1 əsas istehsalçıları.

2.2.1. “Chevron Phillips” selektiv heksen-1 (S1H) trimerləşmə prosesi

“Chevron Phillips Chemical” (CPChem) şirkətinin tədqiqatçıları tərəfindən 1991 – ci ildə etilenin selektiv trimerləşmə prosesi üçün pirrolid liqandlarının effektivliyi öyrənildikdən sonra “Alphabutol” prosesinə aid texnologiyanın XAO istehsalında iqtisadi üstünlüklərini nəzərə alaraq, 2003 – cü ildə “Qatar Chemical Company” və “Saudi Polymer Company” şirkətləri ilə birgə selektiv heksen-1 (S1H) adı ilə yüksək selektivliyə malik, illik gücü 47000 və 100000 ton olan yeni prosesin texnologiyasını reallaşdırdı [20]. Bu yaxınlarda bu texnologiya əsasında 2023 – cü ildə “CPChem” şirkəti Texas ştatının “Old Ocean” şəhərində 260 000 ton / il 1-C₆ istehsal edən qurğunun işə başladığını qeyd etmişdir [21].

“Chevron Phillips” şirkəti tərəfindən etilenin trimerləşməsi prosesini katalitik sistem iştirakında 115 °C reaksiya temperaturunda, 10 MPa etilen təzyiqində həyata keçirilir və katalizatorun aktivliyi 156,7 kq C₆/q Cr/s⁻¹ təşkil edir [22]. Alınan məhsulun tərkibində heksenə görə seçicilik 93%, 1-C₆ görə selektivlik isə

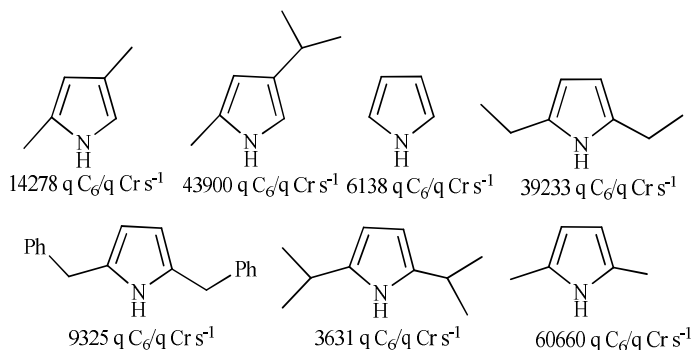
99% təşkil edir. Əsas məhsulla yanaşı az miqdarda desen və polimer məhsul alınır (şəkil 2.4) [23]. İstifadə edilən katalitik sistemin aktivliyi katalizator komponentlərinin təmizliyindən, molyar nisbətindən və onların hazırlanma üsulu kimi amillərdən çox asılıdır [24]. Katalitik sistem toluolda, inert atmosferdə müvafiq olaraq Cr(II)etilheksanoat $[Cr(EH)_3]$, 2,5-dimetilpirrol (DMP), trietilaluminium (TEA) və DEAX-i 1:3:11:8 molyar nisbətində qarışdırmaqla hazırlanır (şəkil 2.4) [23].



Şəkil 2.4. Cr-pirrol katalitik sistemində etilenin oliqomerləşməsi

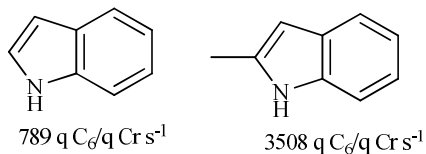
Bu katalitik sistemlər reaksiya mühitinə qarşı çox həssas olub toluol, ksilol və s. kimi aromatik həlledicilərə nisbətən tsikloheksan, metilsikloheksan, heptan və s. həlledicilərdə daha yüksək katalitik aktivlik nümayiş etdirirlər. Məlum olduğu kimi etilenin trimerləşməsi üçün aromatik birləşmələrlə aşağı valentli (əsasən Cr (I)) metalların stabil kompleksləri effektivdir.

Tədqiqatçıları yüksək katalitik aktivliyə malik “Chevron Phillips” prosesinə məxsus katalitik sistemin tərkibinə 2,5-dimetilpirrol liqandının daxil olması və müxtəlif pirrol törəmələrinin təsirini öyrənmək maraqlandırmışdır [25]. “Phillips Chevron” trimerləşmə prosesinin aparıldığı şəraitdə ($T=115^\circ C$, 10 MPa etilen təzyiqi) pirrol törəməsi kimi 5-dimetilpirrol, 2,5-dibenzilpirrol, 2,4-dimetilpirrol, pirrol, 2,5-dietilpirrol və 2-metil-4-izopropilpirrol liqandların katalitik təsirini müqayisə etmək üçün oliqomerləşmə prosesi həyata keçirilmişdir [26]. Katalitik sistemin aktivliyi və istifadə olunan pirrol törəmələri şəkil 2.5 – də verilmişdir.



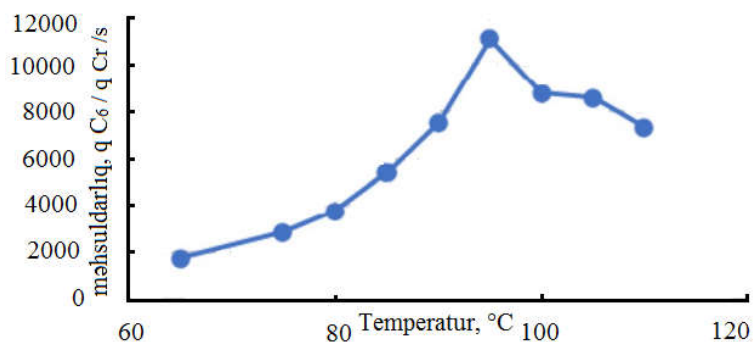
Şəkil 2.5. Pirrol əsaslı liqandlar və onların etilenin trimerləşməsində katalitik aktivlikləri

Göründüyü kimi (şəkil 2.5) əvəzlənmiş pirrollar əvəz olunmamış pirrollarla müqayisədə heksənə görə daha yüksək katalitik aktivlik nümayiş etdirirlər. Əvəz edilmiş pirrollar arasında 2,5 əvəz olunma 2,4 vəziyyətində əvəz olunmaya nisbətən dörd dəfə yüksək məhsuldarlıq göstərir. Bundan əlavə, pirrol liqandlarının fəza təsiri də məhsuldarlıqda böyük rol oynayır. Belə ki, daha yüksək fəza çətinliyinə malik 2,5-diizopropilpirrol aşağı katalitik aktivliyə (3,631 q C₆/g Cr s⁻¹) malik olduğu halda fəza faktoru nisbətən az olan 2,5 dietilpirrol yüksək məhsuldarlıq (39,233 q C₆/g Cr s⁻¹) göstərir. Etilenin trimerləşmə prosesi standart reaksiya şəraitində pirrol əsasında liqandlardan başqa, indol və ya əvəz edilmiş indollardan hazırlanmış “Chevron Phillips” katalitik sistemlər iştirakında aparılmışdır (şəkil 2.6). İndol törəmələri əsasında hazırlanan katalitik sistemlərin quruluşunun oxşarlığına baxmayaraq, onlar pirrol törəmələri ilə müqayisədə daha aşağı məhsuldarlıq nümayiş etdirmişlər.



Şəkil 2.6. İndol əsasında liqandlar və onların etilenin trimerləşməsində katalitik aktivlikləri.

Liqandlardan başqa, “Chevron Phillips” katalitik sistemin digər mühüm komponenti ənənəvi olaraq metalkompleksidir. $\text{Cr}(\text{EH})_3$ xrom duzlarının ya üzvi həlledicidə, ya da suda natrium-2-etilheksanoat ilə reaksiyasından alınır. $\text{Cr}(\text{EH})_3$ -ün təmizliyi, hazırlanma üsulu və tərkibi heksenin məhsuldarlığına və seçiciliyinə böyük təsir göstərə bilər [27]. Heksen-1 selektivliyinə, polimerin və əlavə məhsulların formalaşmasına katalizatorun tərkibindən başqa qatılığı, reaksiya temperaturu, etilenin təzyiqi də təsir göstərir. Bu şirkətin tədqiqatçıları tərəfindən $\text{Cr}(\text{EH})_3$, 2,5-dimetilpirrol, TEA və $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ – dan ibarət katalitik sistemə reaksiya temperaturunun təsirini öyrənərək müəyyən etmişlər ki, temperaturun 65-95 °C intervalında yüksəlməsi ilə katalizatorun məhsuldarlığı da artır [28]. Temperaturun sonrakı artımı isə (>95 °C) aktivliyin azalmasına səbəb olmuşdur (şəkil 2.7) [19,29].

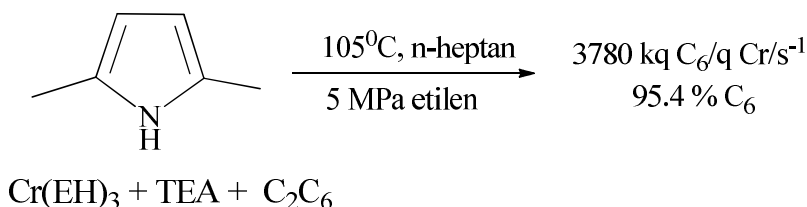


Şəkil 2.7. Pirrol liqandlı katalitik sistemlərin aktivliklərinin temperaturdan asılılığı.

“Chevron Phillips” şirkəti tərəfindən əsaslı yaradılmış S1H trimerləşmə prosesinin sxemi şəkil 2.8 – də verilmişdir. Etilenin trimerləşmə reaksiyası adətən reaktorda (I) baş verir, sistemə etilen giriş xəttindən (II), həlledici kimi tsikloheksan isə nasos vasitəsilə III girişdən verilir [30]. $\text{Cr}(\text{EH})_3/\text{DMP}/\text{TEA}/\text{DEAX}$ -dən ibarət katalizator IV giriş xətti ilə reaktora daxil edilir.

və 1-C₆ qarışığı istehsal edən tetramerləşmə texnologiyasını inkişaf etdirdi ki, bu da heksenin istehsalının azalmasına səbəb oldu. Həmçinin “Inoes” və “Shell” XAO statistik oliqomerləşmə prosesləri əsasında alınan olefinləri fraksiyalaşdıraraq, 1-C₆ istehsalını həyata keçirirlər. Bunlarla yanaşı dünyada heksen-1 istehsalına azda olsa töhvə verən “Sinopec Beijing Yanhua Petrochemicals” (50000 t/il) və Mitsui Chemicals (30 000 t/il) şirkətləri də bu sahədə fəaliyyət göstərir [33].

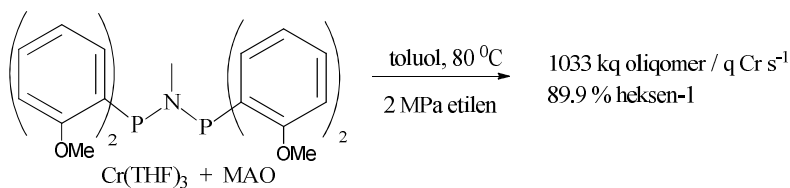
“Chevron Phillips” şirkətinin etilenin trimerləşməsi üçün istifadə etdiyi katalitik sistemi təkmilləşdirmək məqsədilə aparılmış tədqiqatlar nəticəsində “Mitsubishi Chemical Company” şirkəti katalitik sistemin aktivliyinin və selektivliyinin (95.8% C₆, 99.6% 1-C₆, <0.1% PE) artmasına nail olmuşdur (şəkil 2.9).



Şəkil 2.9. Etilenin trimerləşməsi üçün “Mitsubishi Chemical Company” tərəfindən təkmilləşdirilmiş katalitik sistem.

Katalizatorun hazırlanması “in situ” qaydada aparılmış və katalitik sistemin komponentlərinin mol nisbəti Al/Cr=40 təşkil etmişdir [34]. Katalitik sistemə əlavə olaraq C₂Cl₆ əlavə olunmuşdur. Aparılan digər tədqiqatlarda həmin katalitik sistemdə toluol həm modifikator (az miqdar), həm də həlledici kimi istifadə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, modifikator kimi az miqdarda əlavə olunan toluol katalizatorun aktivliyinin artmasına səbəb olur. Lakin toluolun həlledici kimi əlavə olunması katalizatorun aktivliyinin əsaslı şəkildə azalmasına səbəb olur ki, bu da aromatik həlqənin pirrolil liqandların əvəz edilməsi nəticəsində baş verir. Ona görə də prosesdə həlledici kimi heptandan istifadə olunmuşdur.

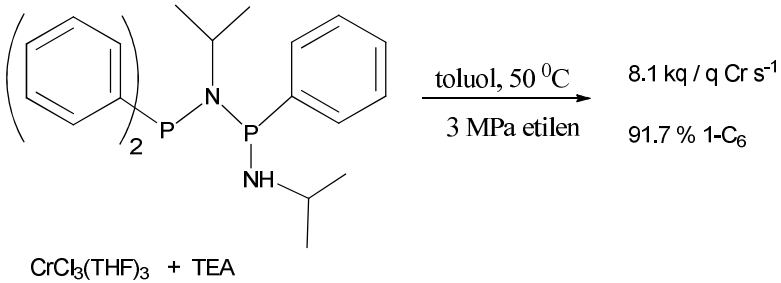
BP şirkətinin tədqiqatçıları tərəfindən $Ar_2P(Me)NPAR_2$ ($Ar=ortho$ -əsaslı aril qrupu) tipli liqandlar saxlayan palladium(II) və nikel(II) [35] komplekslərinin müvafiq olaraq birgə-polimerləşmə və etilenin polimerləşməsi üçün yüksək aktivliyə malik olduğu kəşf etdikdən sonra, 2002-ci ildə bu katalizatorların etilenin trimerləşməsində də yüksək katalitik aktivliyə malik olduğu məlum oldu [36]. Bu kəşf BP şirkəti tərəfindən patentləşdirilmişdir [37]. Ən yaxşı nəticə $Ar_2P(Me)NPAR_2$ ($Ar=2$ -metoksifenil) liqandı, $CrCl_3(THF)_3$ və MAO iştirakında ($Al/Cr \approx 300$) əldə edilmişdir. Katalizatorun aktivliyi ($80^\circ C$, 2,0 MPa) 1000 kq oliqomer/q $Cr \cdot s^{-1}$ çox olmuşdur. Bu nəticə “Chevron Phillips” katalizatorları ilə müqayisədə 10 dəfə daha yüksəkdir. Bu zaman 1- C_6 selektivliyi 99.9%-dən, heksevenin çıxımı isə 85%-dən çox olmuşdur (şəkil 2.10). Proses zamanı polimer məhsul əmələ gəlməmişdir. Katalitik sistem yüksək kimyəvi və termiki stabillik göstərmişdir ($110^\circ C$ -ə qədər).



Şəkil 2.10. Etilenin trimerləşməsi üçün BP Cr-MeOPNP katalitik sistemi.

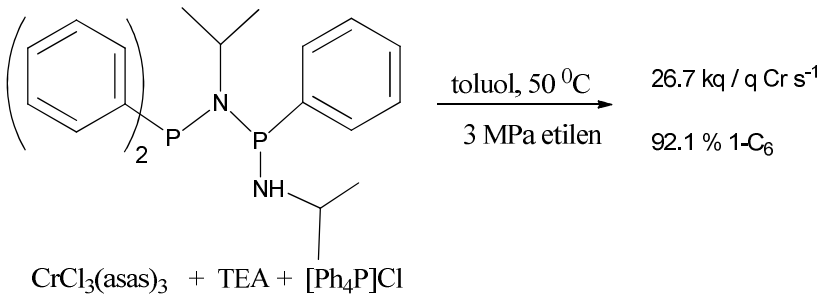
Etilenin trimerləşməsi üçün sənaye əhəmiyyətli digər tədqiqatlar “Linde-Sabic” şirkətinin tədqiqatçıları tərəfindən liqand kimi $Ph_2PN(iPr)P(Ph)N(iPr)H$ və birgəkatalizator olaraq $(C_2H_5)_3Al$ götürülməklə işlənib hazırlanmış $CrCl_3(THF)_3$ əsaslı katalitik sistem olmuşdur (şəkil 2.11) [38]. Bu prosesdə heksevenin selektivliyi (92.7%) və bu fraksiyasının təmizliyi (98.9% 1- C_6) olmuşdur. Bu göstəricilər qeyd edilmiş tərkib katalitik sistemin tətbiqini reallaşdıran cəlbedici bir amildir. Hekseven fraksiyasının yüksək təmizlik dərəcəsi onu əlavə təmizləmədən birgəpo-

limerləşmə prosesində istifadəsini mümkün edir. Bundan əlavə, yüksək katalitik stabillik sayəsində məhsuldarlıq digər sistemlərlə müqayisədə uzun müddət ərzində sabit qalır. Bu sistemi aktivləşdirmək üçün yalnız aşağı miqdar birgəkatalizator ($Al/Cr \leq 70$) tələb olunur və həmçinin katalitik trimerləşmə zamanı çox kiçik miqdarda polietilen alınır (~ 0.1 kütlə%) [39,40].



Şəkil 2.11. Etilenin trimerləşməsi üçün Linde/Sabic Cr-PNPN katalitik sistemi.

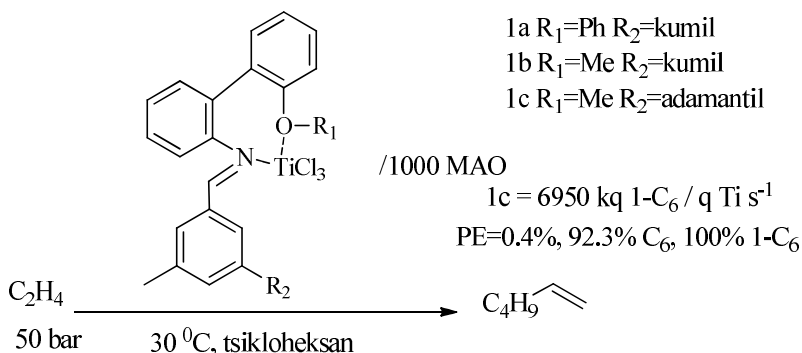
Katalitik sistemin tərkibində $CrCl_3(THF)_3 - n_1 Cr(asas)_3$ və halogen tərkibli modifikatorlarla əvəz edilməsi aktivliyin artmasına səbəb olur (şəkil 2.12) [41]. Bu halda selektivlik əsasən dəyişməz qalır (93.0% heksen, 99.0% 1-C₆, 0.3% PE). Prosesdə birgəkatalizator ($Al/Cr \leq 25$) nisbətində, çox az miqdarda istifadə olunur.



Şəkil 2.12. Etilenin trimerləşməsi prosesində istifadə olunan təkmilləşdirilmiş Linde-Sabic Cr-PNPN katalitik sistemi.

2.2.2. “MET 1-Hexene” prosesi

Tərkibində titan saxlayan kompleks katalizatorlar iştirakında etilenin trimerləşməsi prosesi “Fujita və Mitsui” şirkəti tərəfindən ətraflı tədqiq edilmişdir [42,43]. Aparılan tədqiqatlar zamanı Fİ sistemləri adlandırıldıqları fenoksiimin liqandların iştirakında etilenin heksen-1 - ə selektiv oliqomerləşməsi müşahidə edilmişdir. Fenoksi imin liqandları müxtəlif aminlər ilə salisil aldehydinin Şiff əsası kondensləşməsi ilə sintez edilmişdir. Müvafiq titan kompleksləri Şiff əsası iminlər ilə $TiCl_4$ – in qarşılıqlı təsirindən alınır. Etilenin oliqomerləşməsi prosesində 0.8 MPa təzyiqdə sınaqdan keçirilmiş komplekslərin quruluşu şəkil 2.13 – də verilmişdir. Elektronodonor aril-OPh qrupuna malik kompleks iştirakında $1-C_6$ – nın məhsuldarlığı 4 kq $1-C_6$ / q Ti s^{-1} olsa da proses zamanı 23.4% polimer məhsul alınmışdır. Bu tip komplekslərdən $1-C_6$ – ya görə ən yüksək selektivlik (86.2%) və

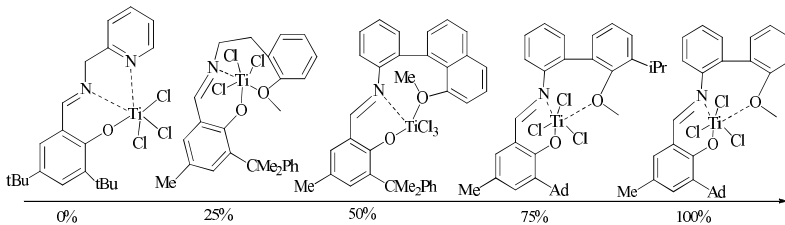


Şəkil 2.13. “Mitsui Chemical” fenoksi-imin liqandlı katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi

aktivliklə (119 kq $1-C_6$ / q Ti s^{-1}) OPh qrupu OMe qrupu ilə əvəz edilmiş kompleks (1b) xarakterizə olunur. Nəticələr göstərmişdir ki, OPh qrupunun OMe qrupu ilə əvəz olunması həm katalizatorun aktivliyinin, həm də $1-C_6$ selektivliyinin əsaslı şəkildə artmasına səbəb olur. Orto vəziyyətdə adamantil qrupu saxlayan 1c

kompleksi iştirakında yüksək təzyiqdə (5 MPa) 1-C₆ – nın məhsuldarlığı 6590 kq 1-C₆ / q Ti s⁻¹ olmuşdur. Bu katalizatorların aktivliyi analoji şəraitdə “Chevron Phillips” katalizatorlarının aktivliyindən yüksəkdir. Buna baxmayaraq prosesdə maya dəyəri yüksək olan MAO yüksək miqdarda istifadə olunur.

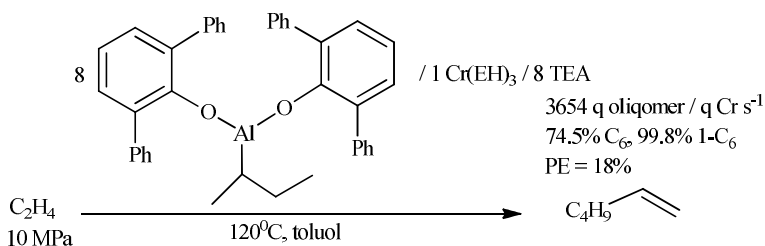
Aparılan tədqiqat işləri əsasında 2011-ci ildə “Mitsui Chemicals” şirkəti etilenin trimerləşməsi prosesi üçün “MET 1-hexene” sənaye prosesinin əsasını qoymuşdur [44]. Bu şirkət “CPCChem” şirkəti ilə rəqabət apararaq katalizator kimi titan tərkibli fərqli katalizatorlar (titan fenoksimin Titan tipli katalizator) istifadə etmişlər. “MET 1-hexene” prosesində katalizator və birgəkatalizator trimerləşmə reaksiyasının reaktoruna həlledici olaraq istifadə edilən heptan vasitəsilə verilir [45,46]. Bu proses zamanı 99% selektivlə heksen-1 alınır. “Mitsui Chemical” şirkəti prosesin əsasını qoyduqdan sonra istehsal gücü ildə 30.000 ton/il olan müvafiq zavod ilkin olaraq Yaponiyada tikilmişdir [47]. “Mitsui Chemicals” şirkətinin əməkdaşları tərəfindən aparılan tədqiqatlardan məlum olmuşdur ki, hemilabil efir qrupları ilə əlaqəli kimyəvi rəbitənin təbiəti 1-C₆ selektivliyi üçün həlledici rol oynayır [45]. Qeyd olunan şəraitdə katalizatorun üstün cəhəti proses zamanı polimer məhsulun az miqdarda alınmasıdır [17]. Bəzi fenoksi-imin sistemləri iştirakında 1-C₆ selektivliyinin dəyişməsi şəkil 2.14 – də verilmişdir.



Şəkil 2.14. Etilenin selektiv trimerləşməsi üçün fenoksi-imin tipli metalkomplekslər.

2.2.3. “AlphaHexol” prosesi

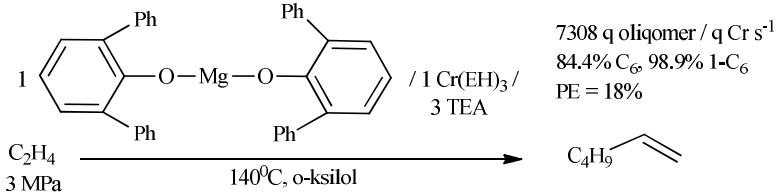
1998-ci ildə FNİ tərəfindən etilenin heksen-1 - ə selektiv trimerləşməsi üçün ariloksid tipli yeni liqandlar sinfi işlənib hazırlanmışdır. FNİ - nin patentlərində göstərilən katalizator ariloksialüminiumun xrom kompleksi və aktivator kimi trialkilalüminium ilə qarışdırmaqla əldə edilir [48]. Katalitik sistem $\text{Cr}(\text{EH})_3/\text{bis}(2,6 \text{ difenilfenoksi})\text{izobutilalüminium}/\text{TEA}$ 1/8/8 molyar nisbətdə qarışdırılaraq hazırlanmışdır (şəkil 2.15). Oliqomerləşmə prosesi 120°C və 5 MPa etilen təzyiqində və toluol mühitində aparıldıqda 74,5% çıxımla, 99,8% selektivliklə 1-C₆, 18% polimer məhsul alınır. Göstərilən şəraitdə katalizatorun aktivliyi təqribən 3654 q oliqomer/q Cr s⁻¹ təşkil etmişdir.



Şəkil 2.15. Ariloksialüminium əsasında katalitik sistem.

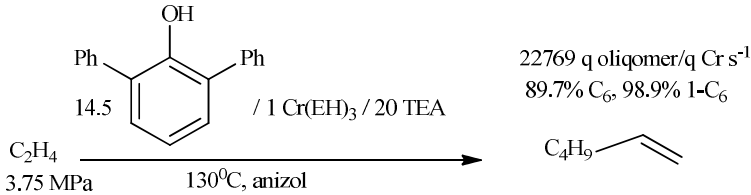
İki il sonra, FNİ alimləri tərəfindən ariloksialüminium birləşməsi ümumi formulu $\text{M}(\text{RO})_{2-n}\text{X}_n$ olan ariloksi komponenti ilə əvəz edilərək yeni katalitik sistem işlənib hazırlandı [49]. $\text{Cr}(\text{EH})_3/\text{bis}(2,6\text{-difenilfenoksi})\text{maqnezium}/\text{E}_{13}\text{Al}$ 1/1/3 molyar nisbətində etilenin oliqomerləşməsi prosesi, o-ksilol mühitində 140°C -də və 3 MPa etilen təzyiqində aparılmışdır. Bu halda 84,4% heksen (1-C₆ selektivlik 98,9%), və 11% polimer məhsul alınmışdır (şəkil 2.16). Bu katalitik sistem “Phillips” şirkətinin işləyib hazırladığı katalitik sistemdən fərqli olaraq xeyli aşağı aktivlik göstərmişdir (7308 q oliqomer/q Cr s⁻¹). Daha sonra “Sasol” şirkətinin tədqiqatçıları FNİ əməkdaşlarının işləyib hazırladıqları prosesi təkmilləşdirərək, qeyd etdilər ki, katalitik sis-

temin komponentlərini - ariloksialüminium və xrom komplekslərini sadə yolla “in situ” qarışdırılması ilə daha effektiv sistem hazırlamaq olar. Bu zaman həm katalizatorun aktivliyi artır, həm də yan məhsul kimi alınan polimerin miqdarı bir qədər azalır [50].



Şəkil 2.16. Etilenin trimerləşməsi üçün tərkibində Mg-saxlayan ariloksi liqandlı “Axen” katalitik system.

“Sasol” şirkəti etilen trimerləşməsi üçün mövcud olan müxtəlif ariloksi liqandları araşdırmaqla müəyyən etmişdir ki, ən yaxşı nəticə 2,6-difenilfenolun Cr(EH)₃ və TEA ilə 14,5:1:20 molyar nisbətində sintez edilmiş katalitik sistem iştirakında əldə edilir (şəkil 2.17). Reaksiya həlledici kimi anizol iştirakında, 130 °C temperaturda, 3,75 MPa etilen təzyiqində aparılmışdır. Alınan məhsulun tərkibi 89.7% heksen və 13.6% polimerdən ibarət olmuşdur. Alınan reaksiya məhsulunun paylanması baxımından 1-C₆ – nın selektivliyi 98.9%, katalizatorun aktivliyi 22769 q oliqomer/q Cr/s⁻¹ təşkil etmişdir. Katalitik sistemin temperatura həssas olduğu müəyyən edilmişdir. Aşağı temperaturda (≤ 100 °C) polimer məhsulun, 130 °C-dən yuxarı temperaturda isə ali olefinlərin əmələ gəlməsi müşahidə edilmişdir. Proses zamanı heksen-1 – in selektiv alınması üçün optimal temperaturun 115-130 °C olduğu müəyyən edilmişdir.



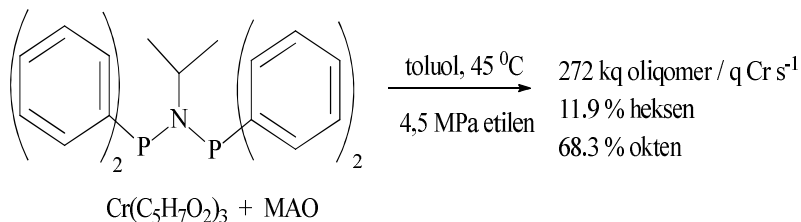
Şəkil 2.17. Etilenin trimerləşməsi üçün “Sasol” şirkətinin ariloksi liqandlı katalitik sistemi .

Sənaye miqyasında istehsal nöqteyi-nəzərindən ariloksid katalizator sisteminə əsaslanan prosesinin əsas çatışmayan cəhəti “Chevron Phillips” şirkəti ilə müqayisədə ($< 0,1\%$) nisbətən böyük miqdarda ($> 9\%$) polimer məhsulun alınmasıdır. Bu da onun ayrılması prosesini mürəkkəbləşdirir. Axens şirkəti FNİ tədqiqatçıları tərəfindən aparılmış tədqiqatlara əsaslanaraq ariloksi-maqnezium tərkib katalitik sistem iştirakında Primorsk bölgəsində (Rusiya) “AlphaHexol” prosesi adı altında 1-C₆ istehsalına başlamışdır [17]. Proses “Alphabutanol” prosesi ilə eyni olub, xromlu LC4101 adı ilə tanınan katalizator və iki müxtəlif birgə-katalizator iştirakında aparılmışdır [51]. Trimerləşmə prosesi 140⁰C temperaturda, 3 MPa etilen təzyiqində həyata keçirilmişdir. Proses zamanı 1-C₆ selektivliyi 85% - dən, təmizliyi isə 99%-dən yuxarı olmuşdur. Hal-hazırda bu prosesin lisenziyası əsasında 4 “AlphaHexol” qurğusu fəaliyyət göstərir [52]. Yaxın gələcəkdə istehsal gücü 75000 ton/il olan daha bir zavodun BƏƏ – də isə başlaması planlaşdırılır [53].

2.3. Etilenin tetramerləşmə prosesləri

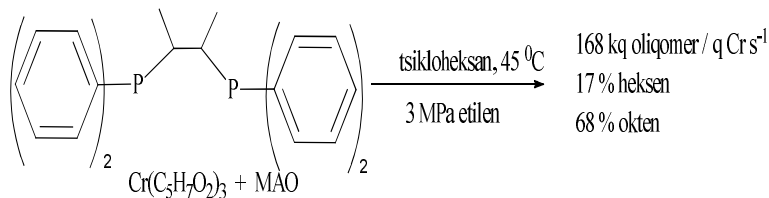
Məlum olduğu kimi 1-C₈ selektiv alınması üçün əsas metod etilenin tetramerləşməsidir. Aparılan çox saylı tədqiqatlara baxmayaraq 1-C₈ – in selektivliyi 80% - dən yüksək olan hər hansı bir sintez prosesi mövcüd deyildir. Bu sahədə Cr əsasında yeni kompleks katalizatorların (R₂PNR¹PR₂ - difosfinamin liqandlar əsasında) kəşfi sayəsində “Sasol” şirkətinin tədqiqatçıları tərəfindən 1-C₈ selektivliyi 70% olan prosesin əsası işlənib hazırlanmışdır [54]. Birgə katalizator kimi MAO ilə aktivləşdirilmiş (Al/Cr≈300) kompleks katalitik sistemlər iştirakında 68,3% okten (1-C₈ görə selektivlik 98.8%) ilə yanaşı 16.9 % heksen (7.03% 1-C₆), C₁₀₋₁₄ olefinləri və 1.1% polietilen alınır (şəkil 2.18) [55]. Bu proses selektivliyin nisbətən aşağı olmasına baxmayaraq, başqa bir proses olmadığından investorların diqqət mərkəzindədir. Aparılmış bu tədqiqatları və okten-1 - ə olan tələbatı nəzərə alaraq “Sasol” şirkəti tərəfindən 2010 - cu ildə ABŞ

– nin Luiziana ştatında illik istehsal gücü 10000 ton/il olan qurğunun inşasını həyata keçirilmiş [56] və 2013 – cü ildə istifadəyə verilmişdir.



Şəkil 2.18. Etilenin tri- və tetramerləşməsi üçün “Sasol” şirkətinin Cr-PNP katalitik sistemi [35].

“SKE” şirkətinin tədqiqatçıları tərəfindən müəyyən edilmişdir ki, xiral bis(difenilfosfino-1,2-dimetiletan) liqandlı xrom kompleksləri PNP əsaslı katalitik sistemlər ilə müqayisədə daha yüksək katalitik aktivlik göstərir və α -olefinlərə görə yüksək selektivliklə fərqlənirlər [57]. Ən yüksək katalitik aktivlik $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ və MAO (Al/Cr 1000) istifadə edilməsi ilə əldə edilmişdir. “SKE” tədqiqatçıları tərəfindən işlənmiş bu katalitik sistemin yüksək katalitik aktiviyə malik olmasına baxmayaraq, proses zamanı əlavə olaraq 5.4% polietilen də alınır (şəkil 2.19).



Şəkil 2.19. Etilenin tri- və tetramerləşməsi üçün “SKE” Cr-PCCP katalitik sistemi [58,59].

Katalizator prekursorları xirafos liqandlı $\{(\text{DPPME})\text{CrCl}_2(\mu\text{-Cl})_2\}$ ($\text{DPPME} = \{\text{Ar}(\text{R}_1\text{R}_2)\}_2\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{P}\{\text{Ar}(\text{R}_1\text{R}_2)\}_2$)

elektron akseptor və elektoronodonor qruplar ilə xarakterizə olunur. Xirafos liqandlı Cr(III) komplekslər 3 MPa etilen təzyiqində və birgəkatalizator kimi MMAO iştirakında etilenin tetramerləşməsi zamanı 274–2256 kq oliqomer/(g Cr s⁻¹) katalitik aktivlik göstərilir və para vəziyyətdə metil qrupu saxlayan (S,S)-xirafos liqandlı katalitik sistemlər daha yüksək aktivliklə (2256 kq / q Cr s⁻¹) fərqlənirlər. Lakin buna baxmayaraq 45°C temperaturda 1-C₈ 51.1% selektivliklə alınır. Lakin temperaturun sonradan azaldılması (269 K) ilə 1-C₈ selektivliyi 77.4%-ə qədər yüksəlməsi olsa da katalizatorun aktivliyi azalmış olur.

Etilenin dimerləşməsi, trimerləşməsi və tetramerləşməsi üçün mövcüd sənaye prosesləri ümumiləşdirilmiş şəkildə cədvəl 2.2 – də verilmişdir [14,60].

Cədvəl 2.2.

Buten-1, heksen-1 və okten-1 – in selektiv alınması üçün sənaye prosesləri

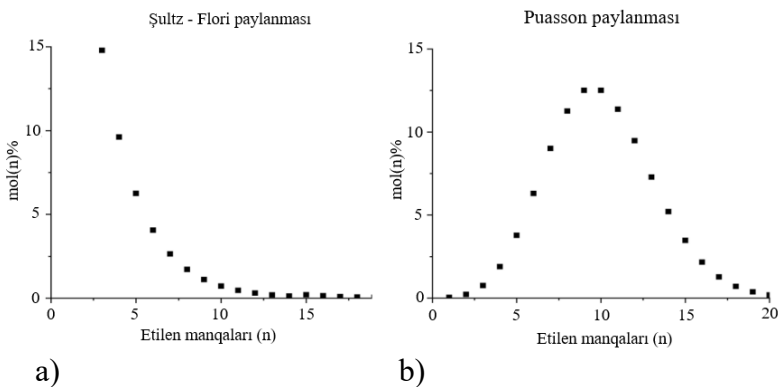
XAO	Prosesin adı (Şirkət)	T, °C	$P_{C_2H_4}$, MPa	Selektivlik %	İstinad
1-C ₄	Alphabutol (Axens)	50-60	2,5	91	17
1-C ₆	S1H (CPChem)	115	10	99	26
1-C ₆	MET 1-Hexene (Mitsui)	-	-	>95	29
1-C ₆	Alphahexol (Axens)	140	3	>85	32
1-C ₆ və 1-C ₈	Sasol tetramerləşmə (Sasol)	>50	-	C ₆ -30 C ₈ -70	35

2.4. Etilenin statistik oliqomerləşməsi

Hal – hazırda dünyada istehsal olunan XAO – in 60% - dən çox hissəsi etilenin statistik oliqomerləşməsi yolu ilə alınır [61].

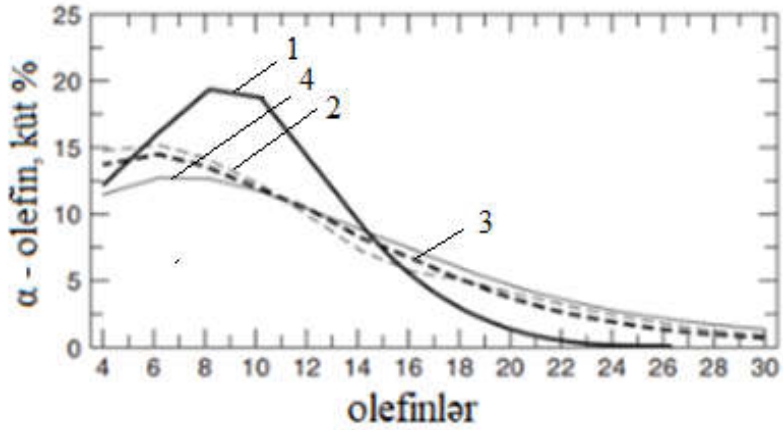
İstifadə olunan katalitik sistemin tərkibindən və reaksiya şəraitindən asılı olaraq, alınan olefinlərin molekul kütlə paylanması Şultz-Flori (şəkil 2.20 a) və ya Puasson (şəkil 2.20 b) paylanma tipində olur.

Etilenin statistik oliqomerləşməsi sahəsindəki aparılan araşdırmaları iki mərhələyə ayırmaq olar. Birinci mərhələ Tsiqler və əməkdaşlarının araşdırmaları ilə başlayır ki, bu da etilenin TEA ilə Al – C rəbitəsinə daxil olmasından və böyüyən AlR_3 molekulyunun termiki dağılması, zəncirin qırılması ilə XAO alınmasından ibarətdir [62]. İkinci mərhələ isə Almaniya [63], Fransa [64] və SSRİ-də [65] 1960-cı illərin ortalarında praktiki olaraq eyni zamanda başlanmış, dəyişkən valentli metallara əsaslanan kompleks katalizatorlar ilə aparılan tədqiqatlarla xarakterizə olunur [60].



Şəkil 2.20. Şultz-Flori və Puasson paylanma tipləri

Bu sahədə indiyə kimi aparılmış və hal-hazırda da davam etdirilən tədqiqatlar yüksək XAO (C_4-C_{30}) alınması üçün müxtəlif sənaye proseslərinin (CPChem (Gulfene), Ineos (Ethyl), Shell (SHOP), Idemetsui (Linealene), Axens (Alphaselect), UOP-UCC (Linear-1), Dupont (Versipol)) əsasının qoyulması ilə nəticələnmişdir (cədvəl 2.3). Bu proseslərdən bəzilərinin molekul kütlə paylanması barədə məlumat şəkil 2.21 də və cədvəl 2.3 də verilmişdir [2]



Şəkil 2.21. INEOS (1), CP Chevron (2), Idemitsu (3) və Shell (4) prosesləri üzrə olefinlərin paylanması [7].

Cədvəl 2.3.

Statistik oliqmerləşmə üzrə sənaye prosesləri

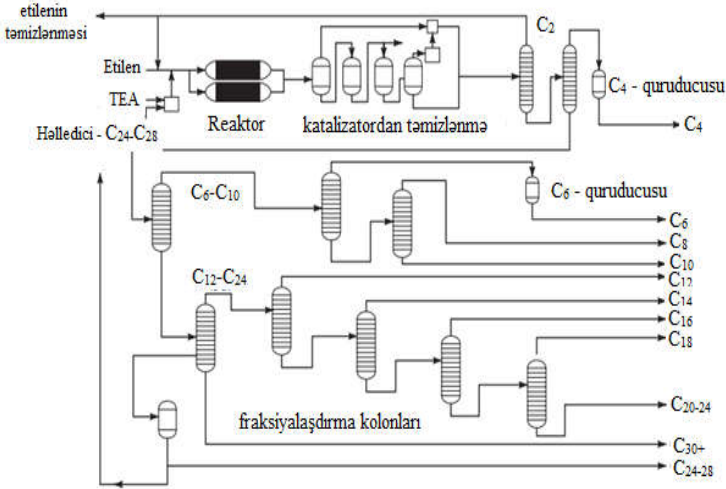
Şirkət / Proses	Katalitik sistem	T, °C	Olefinlər	P, MPa
İneos / Ethyl	AlR ₃ - modifikator	100-120	C ₄ -C ₃₀₊	10-12
Chevron Phillips / Gulfene	Al-üzvi birləşmə + Ni kompleksi	40-100	C ₄ -C ₃₀₊	3-6
İdemitsu / -	Zr kompleksi + Al-üzvi birləşmə + tiofen törəmələri	100-150	C ₄ -C ₂₀	2-5
Shell / Shop	Nikel kompleksi	50-120	C ₆ -C ₃₀₊	
İFP-Axens / Alphaselect	Zr kompleksi + Al-üzvi birləşmə + M	40-150	C ₄ -C ₁₀	0.5-15
UOP / Linear-1	Ni + 2-difenil fosfin -1- naftalin sulfat kompleksi	30-80	C ₄ -C ₁₀	6-14
Sabic-Linde / α-Sablin	Zr kompleksi + Al-üzvi birləşmə	60-100	C ₄ -C ₁₈	2-3

2.4.1. “Chevron Phillips” prosesi

Chevron Phillips Chemical (CPChem) şirkəti 1985 – ci ildə Gulf Oil Chemicals şirkəti tərəfindən işlənib hazırlanmış texnologiyayı “Chevron Phillips” prosesi kimi sənayedə tətbiq etmişdir [66]. “Chevron Phillips” prosesi $(C_2H_5)_3Al$ birgə katalizatoru iştirakında, 175-290⁰C temperatuda, 13-28 MPa təzyiqdə aparılır. Prosesdə həlledici kimi fraksiyalaşdırma zamanı sistemə qaytarılan C_{24-28} olefinlərdən istifadə olunur. Reaksiya ekzotermikdir və temperatura reaktorun “köynəyində” buxarın təzyiqini tənzimləməklə nəzarət etmək mümkündür (şəkil 2.22). Reaktordan çıxan qarışığın tərkibində α -olefinlər, reaksiyaya daxil olmayan etilen, olefinlərlə eyni sayda karbon atomuna malik alkilalüminium birləşmələri və polimer məhsul olur. Bu reaksiya qarışığı təmizləmək üçün filtrdən keçirilir və bir neçə dəfə qələvi ilə işlənərək alkilalüminium üzvi birləşmələrindən təmizlənir. Qabaqcıl zavodlarda bu alkilalüminium üzvi birləşmələr kənarlaşdırılmadan, qarışıq qələvi ilə işlənərək katalizator deaktivləşdirilir və proses parafin (1.4%) əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Reaktorun stabil işləməsi və temperatura yaxşı nəzarət etmək baxımından reaksiya nəticəsində alınan polimeri sistemdən vaxtaşırı kənarlaşdırmağa ehtiyac olduğundan əlavə reaktorların olması zəruridir. Bu prosesdə etilenin oliqomerləşməsindən alınan oliqomer məhsul C_4-C_{30+} olefinlərdən ibarət olub Şultz-Flori paylanma tipinə malikdir. Dünya sənaye bazarlarında olefinlərə olan tələbatın miqdarından asılı olaraq reaksiya şəraitinin dəyişməsilə olefinlərin molekul kütlə paylanmasını qismən tənzimləmək olar. Olefinlərin molekul kütlə paylanması aşağıdakı kimidir: C_4 -14%, C_6-C_{10} - 41%, $C_{12}-C_{14}$ - 19%, $C_{16}-C_{18}$ - 12%, C_{20+} - 14%.

XAO miqdarı C_4-C_{18} tərkib olefinlər üçün 90.5% -dən 98.3% - dək dəyişir. Qalan az miqdar isə daxili və şaxəli olefinlər və parafinlər təşkil edir. $C_{20}-C_{24}$ və $C_{24}-C_{30}$ olefin fraksiyalarında isə XAO miqdarı müvafiq olaraq 88.3% və 33-48% təşkil edir. “CPChem” şirkəti bu texnologiyayı hal – hazırda ABS – in Texas ştatında yerləşən “Cedar Bayou” zavodunda istifadə edir.

Bundan başqa “Mitsubishi Chemical Corporation” bu texnologiyanın lisenziyasını alaraq, Yaponiyadakı “Mizushima” zavodunda tətbiq etmişdir.

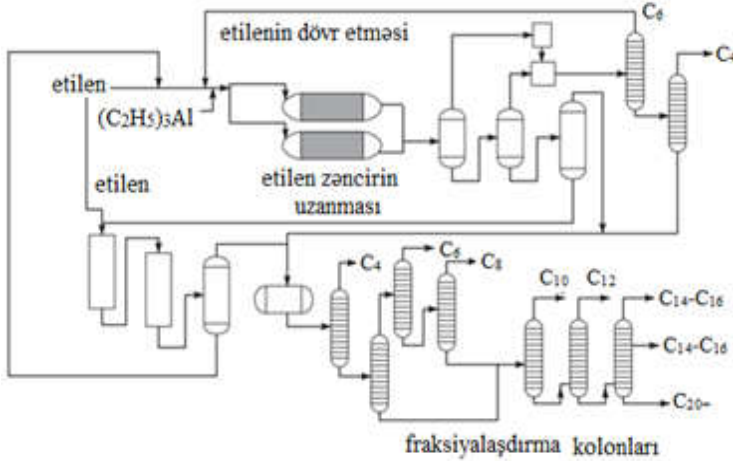


Şəkil 2.22. “Chevron Phillips” prosesinin sxemi.

2.4.2. “Ethyl” Prosesi

“Gulf Oil Chemical” şirkətindən fərqli olaraq eyni katalizatorlardan istifadəyə əsaslanan iki mərhələli – “Ethyl” prosesi “Albemarle” və yaxud “INEOS” (indi Ethyl şirkəti kimi tanınır) şirkəti tərəfindən işlənib hazırlanmış və sənayedə tətbiq olunmuşdur [67]. “Ethyl” şirkəti 1923-cü ildə, hər biri 50% paya sahib olmaqla “General Motors” və “Esso” tərəfindən yaradılmışdır. İlk mərhələdə fasiləsiz işləyən reaktora daxil olan etilen təxminən bir saat ərzində nisbətən yüksək 120-150 °C temperaturda və 14–21 MPa təzyiqdə trietilalüminium ilə uzun zəncirli trialkilalüminium əmələ gəlməsi ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Diametri səkkiz fut olan altı korpuslu reaktor reaksiya zamanı ayrılan istiliyi kənarlaşdırmaq üçün nəzərdə tutulmuş suya batırılmış uzun bo-

rulardan ibarətdir (şəkil 2.23). Reaksiyaya daxil olmayan etilen buxarlandırıcı barabanlarda (flash drum) ayrılır, sıxılır və distillə olunaraq yenidən sistemə qaytarılır. İkinci mərhələdə isə yüksək temperaturda (280-320 °C) və aşağı təzyiqdə (1 MPa) reaksiyaya daxil olmamış etilen ilə alkil qrupları arasında əvəz etmə reaksiyaları baş verir və sonda alüminium alkil birləşməsi ilə regenerasiya olunaraq sistemə qaytarılır. Aşağıdakı sxemdən görüldüyü kimi alınan olefinlər prosesin müxtəlif mərhələlərində alüminium alkildəndən ayrılır və fraksiyalaşdırılaraq, ayrı-ayrı fraksiyalara və fərdi olefinlərə bölünür. Olefinlərin tərkibində az miqdarda qalan alüminium üzvi birləşməsi qələvi ilə hidrolizə uğradılaraq parafin sırası karbohidrogenlərə çevrilir. Bu zaman alınan olefinlər nisbətən dar molekul kütlə paylanma tipi ilə, Puasson paylaması ilə

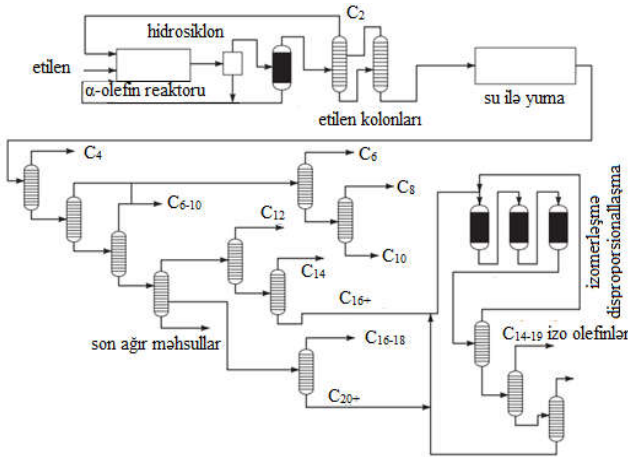


Şəkil 2.23. XAO alınması üçün istifadə olunan “ETHYL” prosesinin sxemi

xarakterizə olunurlar. Olefinlərin paylanması aşağıdakı kimi olur: 13% C₄, 55% C₆₋₁₀, 30% C₁₂₋₁₈ və 2% C₂₀₊. Bu nəticələrdən görüldüyü kimi prosesdə alınan oliqomer məhsullar əsasən C₆-C₁₀ olefinlərdən ibarətdir.

2.4.3. “SHOP” prosesi

Trietilalüminium əsasında etilenin oliqomerləşmə texnologiyasının əsas çatışmayan cəhəti reaksiyanı aparılması üçün yüksək təzyiqlin (> 20 MPa) tələb olunmasıdır. Keçid metal əsaslı katalizatorlar iştirakında isə prosesi nisbətən aşağı təzyiqdə aparılması imkanı vardır. Keçid metal kimi nikel tərkibli katalitik sistem iştirakında etilenin oliqomerləşməsini sənaye miqyasında həyata keçirən proseslərdən biri “Shell” firması tərəfindən tətbiq olunan “SHOP” prosesidir [68-72] (şəkil 2.24). SHOP prosesi 1968-ci ildə

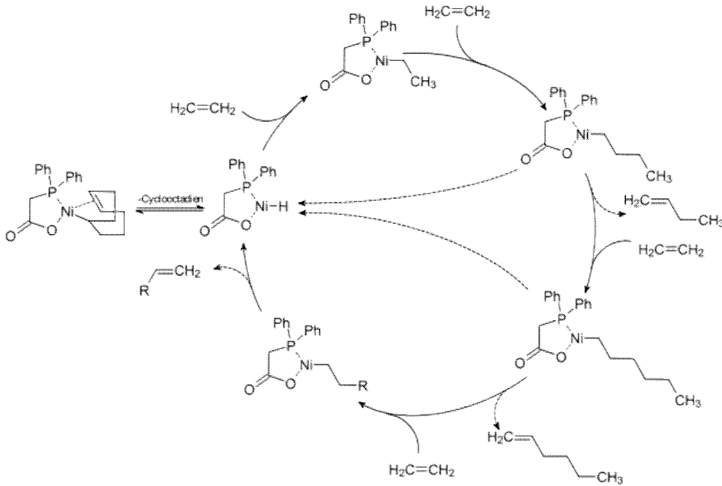


Şəkil 2.24. “SHOP” α – olefin prosesinin sxemi

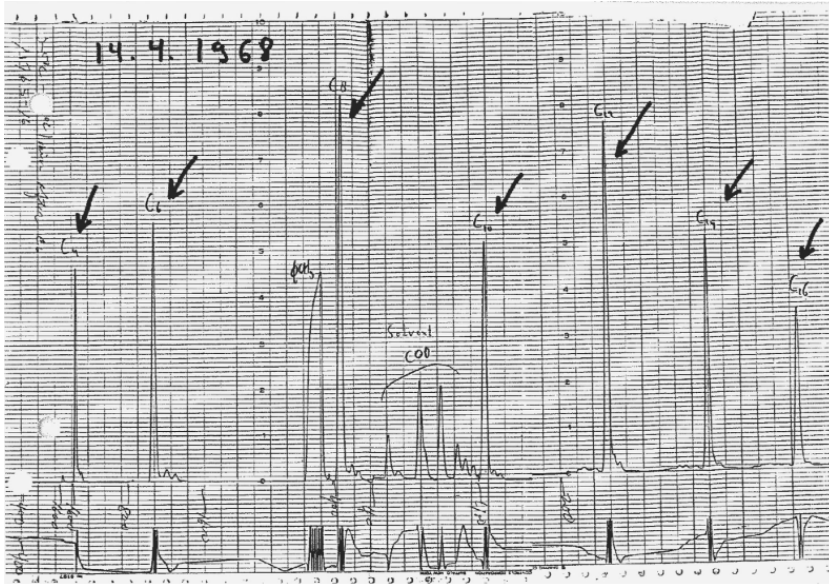
ABŞ-nin Kaliforniya ştatının “Emeriville” şəhərindəki “Shell Development” şirkətinin laboratoriyasında kəşf edilmişdir. Prosesin işlənilməsi hazırlanmasından 56 il keçsə də, o hələ də öz əhəmiyyətini itirməmişdir.

Shell firması “SHOP” texnologiyasından istifadə edərək “Neoden” adı ilə polietilenin, sürtkü yağların və sintetik yuyucu vasitələrin alınmasında istifadə olunan C_4 – dən C_{24} – yə qədər

(1-C₄, 1-C₆, 1-C₈ və XAO – in fraksiyaları) XAO və daxili olefinlər istehsal edir. Bu prosedə istifadə olunan katalizatorlar “in situ” üsulu ilə nikel xloridin difenilfosfin benzoil turşusu ilə 1,4-butandiol mühitində qarşılıqlı təsirdən sintez edilmişdir. Reduksiyaedici agent kimi NaBH₄ - dən istifadə edilmişdir. 1,4-butandiolun istifadə edilməsi prosedən sonra hələtmə-ekstraksiya yolu ilə reaksiya məhsulundan nikel tərkib katalizatoru ayırmağa imkan verir. Bu alınan oliqomer məhsulun 1,4-butandiolun pis həll olması ilə izah olunur. Proses 120 °C – də, 7 – 14 MPa etilen təzyiqində aparılır. Bu proses və onun aşağıda verilmiş mexanizmi Wilhelm Keimin rəhbərlik etdiyi qrup tərəfindən işlənib hazırlanmışdır (şəkil 2.25). Bu qrup tərəfindən aparılan ilk oliqomerləşmə prosesində alınan oliqomer məhsulun xromatoqramması verilmişdir (şəkil 2.26).



Şəkil 2.25. “SHOP” prosesinin mexanizmi.



Şəkil 2.26. İlk “SHOP” texnologiyası alınan oliqomer məhsulun xromatoqramması.

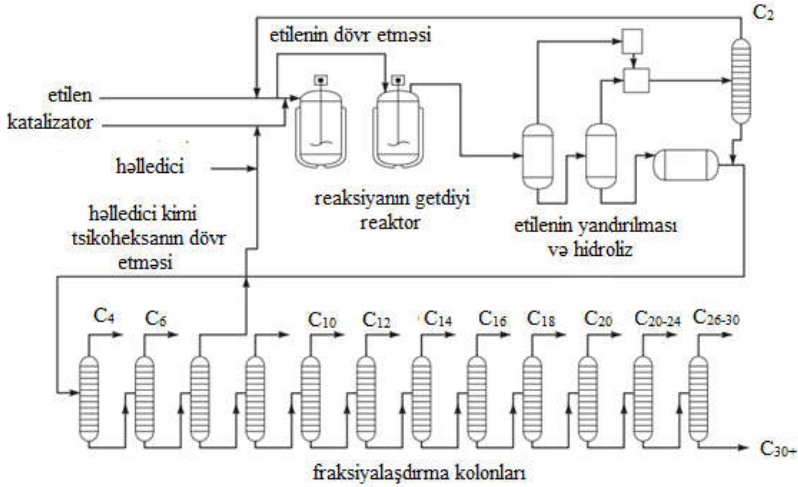
“SHOP” prosesində alınan oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanması Şultz-Flori paylanması tipində olur. Bu proses zamanı təqribən 40-50% çıxımla alınan yuyucu vasitələrin alınmasında istifadə olunan C_{12} - C_{18} olefinləri birbaşa ayrılır [7]. Qalan fraksiyalara kommersiya marağını artırmaq üçün “SHOP” prosesində alınan digər hissəsi əsasən izomerləşmə - disproporsionallaşma proseslərinə uğradılır ki, burada yüngül (C_4 - C_{10}) və ağır olefinlərin ($>C_{16+}$) yuyucu vasitələrin alınmasında istifadə olunan C_{11} - C_{15} olefinlərə, tək və cüt sayda karbon atomu olan xətti daxili olefinlərə çevrilməsi aiddir. Qeyd edilmiş bu fraksiyalar izomerləşmə reaktorunda daxili olefinlərə çevrilir. Bu zaman izomerləşməyə məruz qalan olefinlərin yalnız 10-15% məqsədli məhsula çevrilir. Bu da məqsədli məhsulun çıxımını artırmaq üçün təqribən diametri 6 m olan ən azı 2 distillə kolonundan istifadə olunmasının vacib olduğunu göstərir. İzomerləşmə prosesi

katalizator kimi heterogenləşdirilmiş maqnezium oksid iştirakında 0.4–2.1 MPa təzyiq və 80–140 °C temperaturda aparılır. İzomerləşmə nəticəsində alınan daxili olefinlər metatezis reaktoruna daxil olaraq heterogenləşdirilmiş renium oksid katalizatoru iştirakında 120 °C temperaturda and 1.5 MPa təzyiqdə uzun və qısa zəncirli daxili olefinlərə çevrilir.

Yuyucu vasitələrin alınmasında istifadə olunan C₁₁-C₁₅ olefinlər, tək və cüt sayda karbon atomu olan xətti daxili olefinlər zavodlara (80% xətti qalanı isə izo quruluşlu) C₁₂-C₁₆ spirtlər almaq üçün verilir. Bu spirtlərin əksəriyyəti etoksilləşdirilərək yuyucu vasitələrin alınması üçün əmtəə bazarlarına çıxarılır [73].

2.4.4. “İdemitsu” Prosesi

“İdemitsu” prosesində etilen 120 °C temperaturda, 3.3 MPa təzyiqdə tsikloheksan mühitində üç komponentdən ibarət katalitik sistem iştirakında təxminən bir saat ərzində oliqomerləşdirilir. Katalitik sistem ZrCl₄, aklil alüminium üzvi birləşməsi kimi EASX və TEA qarışığından və modifikator kimi tiofen və yaxud spirtdən (əsasən metanol) ibarətdir. Alınan olefinlərin molekül kütlə paylanması şəkil 2.27 – də verilmişdir. Olefinlərin alınması üçün mövcüd olan digər proseslərlə müqayisədə bu prosesdə daha çox polimer məhsul alınır (2%). Reaksiyadan sonra katalizator ammonium hidroksid ilə deaktivləşdirilir və su ilə yuyulur. Reaksiyaya daxil olmayan etilen və tsikloheksan yenidən sistemə qaytarılır. İdemitsu prosesində alınan C₁₈ 96%, C₆ və C₈ olefinləri isə 100% XAO ibarətdir [66,74]. Bu göstərici digər proseslərə nisbətən daha yüksəkdir. Prosesin diaqramı aşağıdakı şəkildə verilmişdir (şəkil 2.27).

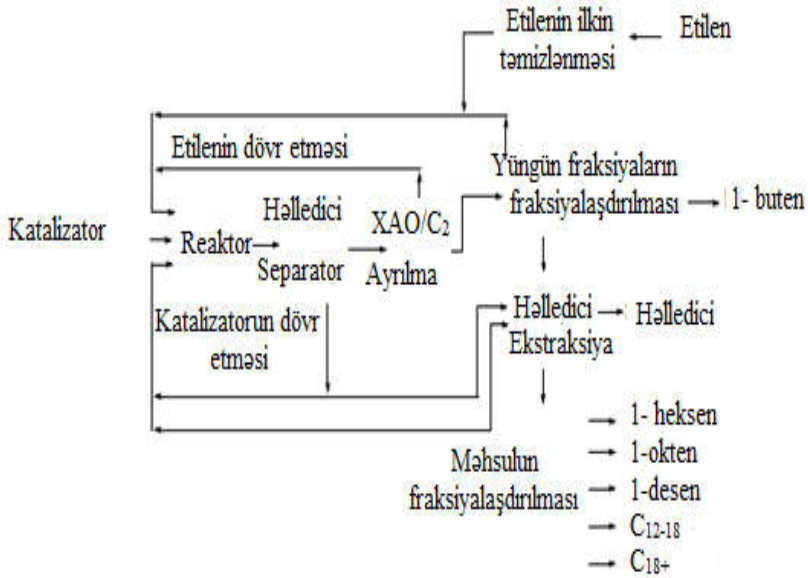


Şəkil 2.27. Olefinlərin alınması üçün “İdemitsu” prosesin sxemi.

2.4.5. “Linear-1” prosesi

Bu proses NaBH_4 ilə aktivləşdirilmiş homogen nikel tərkib katalizator iştirakında aparılır (“UOP”, Amerika Birləşmiş Ştatları) [75,76]. Liqand kimi 2-difenil fosfin-1-naftalin sulfat turşusu istifadə edilmişdir. Bu prosesdə reaksiya şəraitinə nəzarət etməklə $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ XAO fraksiyasını 80% çıxımla almaq mümkündür. Proses 90°C temperaturda, 10 MPa etilen təzyiqində, həllədicisi mühit kimi sulfon iştirakında aparılır. Prosesin əsas üstünlüklərindən biri reaksiya başa çatdıqdan sonra katalizatorun regenerasiyasının və təkrar istifadəsinin mümkün olmasından ibarətdir. Katalizator və etilenin polyar həllədicidə həll olmasına baxmayaraq, alınan XAO həllədicidə çox az miqdarda həll olurlar və praktiki olaraq olefinlərin çıxımı 100% təşkil edir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu prosesdə reaksiya şəraitini seçməklə XAO, xüsusilə $\text{C}_4\text{-C}_8$ fraksiyasının çıxımını 45% - dən 70% - ə kimi artırmaq və arzu edilməz məhsul olan polimerin çıxımını minimuma (0.05%) endirmək mümkündür. Bu prosesdə alınan XAO molekül kütlə paylanması Şultz-Flori tipindədir. Prosesin

texnoloji sxemi şəkil 2.28 – də verilmişdir. Göründüyü kimi prosesin sxemi çox sadədir. Proses zamanı C_4 – dən C_{16+} kimi olefinlər alınır. Proses mülayim şəraitdə - $60-90^{\circ}C$ reaksiya temperaturunda, $7-10MPa$ etilen təzyiqində aparılır.

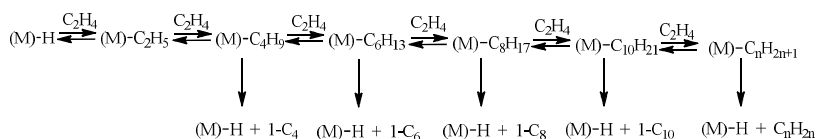


Şəkil 2.28. “Linear – 1” prosesin blok diaqramı.

2.4.6. “AlphaSelect” prosesi

90-cı illərin əvvəllərində FNI qurğularında xətti quruluşlu aşağı sıxlıqlı polietilen istehsalı üçün birgəmonomer kimi istifadəyə yararlı, yüksək təmizliyə malik, XAO istehsalına imkan verən “AlphaSelect” prosesi işlənilib hazırlanmışdır. Sənayedə tətbiqini tapmış və “Alphabutol” prosesinə çox bənzəyən bu yeni texnoloji proses, maye fazada həll olan katalitik sistem iştirakında, $7-9 MPa$ təzyiqdə, $130-150^{\circ}C$ temperaturda aparılır. Həllədicinin istifadə edilməsi proses zamanı alınan daha yüksək molekullu birləşmələri həll edir və bununla da katalizatorun ak-

tivliyinin artmasını təmin edir. Prosesdə əsas parametrlərdən biri Al/Me nisbətidir ki, bu da XAO molekul kütlə paylanmasına təsir göstərir. Prosesin mexanizmi “Alphabetol” prosesinin mexanizmindən fərqlidir. “AlphaSelect” prosesində etilenin oliqomerləşməsi fərqli bir aktiv mərkəzdə - metal hidrid kompleksində baş verir ([M]-H) (sxem 2.1). Olefinlərin molekul kütlə paylanması Şultz-Flori paylanma tipində olur [77].



Sxem 2.1. Metal hidrid mexanizmi üzrə olefinlərin alınması

“AlphaSelect” prosesində C₄-C₁₀ alfa-olefinlərə görə selektivlik 93 % - dən yüksəkdir. Proses zamanı alınan olefinlərin molekul kütlə paylanması cədvəl 2.4 – də verilmişdir. Alınan olefinlərin molekul kütlə paylanması bazarın tələbatından asılı olaraq, reaksiya şəraitini, xüsusilə Al/Me nisbətini dəyişməklə tənzimləmək olur. Bu oliqomer məhsulun tərkibində C₁₂ və daha yüksək molekullu olefinlərin və qaz yanacağıının miqdarı çox az olub müvafiq olaraq 0.1 t/t məhsul və 0.03 t/t məhsul təşkil edir.

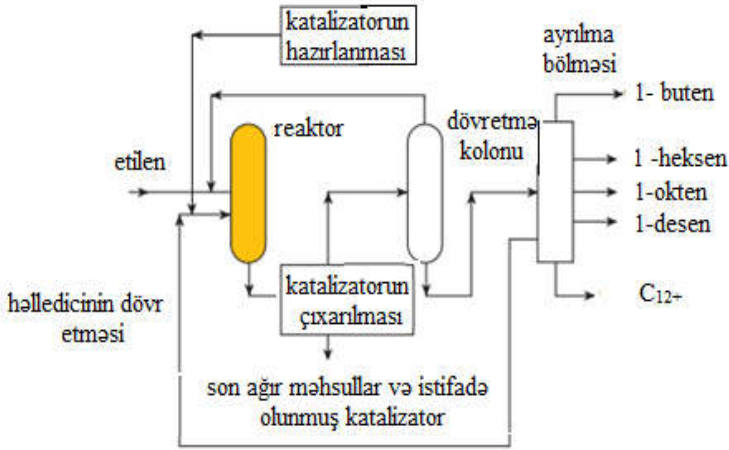
Cədvəl 2.4.

“AlphaSelect” prosesində alınan olefinlərin paylanması

Buten	33-43%	Buten -1	>99%
Heksen	30-32%	Heksen-1	>98%
Okten	17-21%	Okten-1	>96%
Desen	9-14%	Desen-1	>92%

“Alphaselect” prosesinin texnoloji sxemi şəkil 2.29 – da verilmişdir. Bu prosesdə də “Alphabetol” prosesində olduğu kimi karbohidrogen hissəsi buxarlandırılır və distillə kolonuna göndə-

rilir. Birinci distillə kolonu reaksiyaya daxil olmayan etiləni ayırır və, o təkrar reaktora göndərilir. Distillə prosesinin növbəti mərhələsində isə təmiz 1-C₄, 1-C₆, 1-C₈ və 1-C₁₀ olefinlər ayrılır. Bu mərhələdə həlledicidə təmizlənilir və yenidən reaktora qaytarılır. Distillə kolonunun aşağı hissəsindən isə C₁₂₊ olefinləri götürülür. Həm “Alphabutol”, həm də “Alphaselect” prosesləri onlara xas sadəliyi ilə xarakterizə olunurlar. Hər iki proses asanlıqla həyata keçirilir və polietilənin alınmasında birgəmonomer kimi istifadə olunan olefinlərin yüksək keyfiyyətdə alınmasını təmin edirlər.



Şəkil 2.29. “Alphaselect” prosesinin texnoloji sxemi

2.4.7. “ α -SABLIN” prosesi

Rusiyanın Fiziki Kimya Problemləri İnstitutunda prof. P.E.Matkovskinin rəhbərliyi altında yüksək olefinlərin sintezinin elmi və texnoloji inkişafı məqsədi ilə aparılan tədqiqatların lisenziyası Linde Qrupuna verildi. Daha sonra bu qrupun SABIC firması ilə əməkdaşlığı çərçivəsində yüksək olefinlərin sintezi üçün “ α -SABLIN” texnoloji prosesi işlənib hazırlanmışdır. La-

boratoriya şəraitində aparılan bu tədqiqatlarda əldə edilmiş nəticələrin artıq 90-cı illərdə böyük zavodda pilot qurğu həcmində icrası təşkil edildi. Bu pilot qurğu Linde tərəfindən geniş miqyaslı bir ticarət prosesi üçün ilkin konseptual dizayn əsasında hazırlanmış və inşa edilmişdi. Həmin bu qurğu 2000-ci ildə Ər-Riyaddakı “SABIC” İnkişaf Mərkəzində (Səudiyyə Ərəbistanı) istifadəyə verildi. Nəhayət 2009 – cu ilin sonunda Əl Cübeyl sənaye şəhərində “SABIC” firmasının filialı olan “UNITED” zavodunda həyata keçirilən bir uğurlu sınaqdan sonra bu prosesin ticarət əhəmiyyətinə malik olduğu elan edildi. Beləliklə “UNITED” zavodu etiləndən xətti α -olefinlərin istehsalı üçün “ α -SABLIN” texnologiyasından istifadə edən və ümumi istehsal gücü 150.000 t / il XAO olan ilk kommertiya zavodu olmuşdur [78].

“ α -SABLIN” prosesində katalizator kimi Zr (IV) karboksilat və birgəkatalizator kimi xüsusi, alkilalüminium tərkibli üzvi birləşmədən istifadə edilir [79]. Bu katalitik sistem iştirakında alınan oliqomer məhsul Şultz-Flori tipli molekül kütlə paylamasına malik olur. Katalizator komponentlərinin mol nisbəti alınan məhsulun MKP – na əsaslı şəkildə təsir göstərir və buna nəzarət etməklə olefinlərin molekül kütlə paylanmasını müəyyən dərəcədə tənzimləmək mümkündür. Bu xüsusiyyət bazarda aşağı və nisbətən yüksək molekül kütləsinə malik XAO olan tələbatdan asılı olaraq prosesi ona uyğunlaşdırmağa imkan verir. Alınan olefinlərin nisbi molekül kütlə paylamaları katalizator komponentlərinin yuxarı və aşağı nisbətlərindən asılı olaraq cədvəl 2.5 – də verilmişdir.

Etilenin XAO oliqomerləşməsi prosesi 2 – 3,5 MPa təzyiqdə, 50-100 °C temperaturda və həlledici iştirakında aparılır. Proses zamanı etilen reaktora yüksək XAO kənarlaşdırıldığı və katalizator komponentlərinin verildiyi alt hissədən ötürülür (şəkil 2.30). Reaksiya ekzotermiki olub istiliyin ayrılması ilə gedir. Ayrılan bu istilik etilen vasitəsilə reaksiya zonasından istilik dəyişdirici səthlərdən kənarlaşdırılaraq baş verə biləcək təhlükənin qarşısı alınır. Reaktorda etilenin bu istilik daşıyıcı kimi belə funksiyası “ α -SABLIN” texnologiyasının özünəməxsus xüsusiyyətidir.

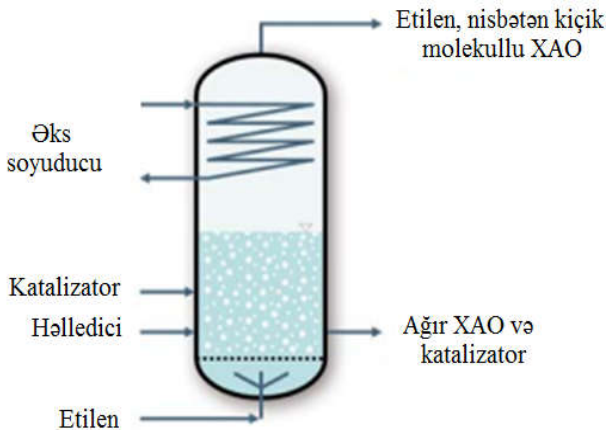
Cədvəl 2.5.

**“α-SABLIN” prosesində alınan olefinlərin
molekul kütlə paylanması**

Al/Zr mol nisbəti	Olefinlər	Olefinlərin paylanması
10.3-39.1	C ₄	25
11.3-26.4	C ₆	23
11.3-15.8	C ₈	18
10.5-8.9	C ₁₀	11
-	C ₁₂₊	8
-	C ₁₄₋₁₈	10
-	C ₂₀	3

Prosesdə ayrılma kolonları yalnız standart distillə texnologiyası əsasında işləyir. Katalizator sisteminin yüksək seçiciliyi səbəbindən əlavə məhsulların kənarlaşdırılması üçün mürəkkəb superfraksiyalaşdırma mərhələlərini quraşdırmağa ehtiyac yoxdur [80].

Etilenin statistik və selektiv oliqomerləşməsi üzrə ədəbiyyat materiallarının araşdırmasından görüldüyü kimi sənayedə tətbiqini tapmış proseslərin əksəriyyəti nikel və sirkonium keçid metallar



Şəkil 2.30. “α-SABLIN” prosesinin texnoloji sxemi

əsasında kompleks katalitik sistemlər iştirakında aparılır. Nikel əsasında katalitik sistemlər iştirakında alınan oliqomer məhsulda izoolefinlər nisbətən çox olduğundan (bu nikel aktiv mərkəzlərdə izomerləşmənin daha asan baş verməsi ilə əlaqədardır) XAO alınması üçün sirkonium əsasında katalitik sistemlər daha effektiv hesab olunur. Bu sirkonium əsasında katalitik sistemlərin tərkibində - liqadlardakı əvəzedicilərdə dəyişiklik etməklə alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasını tənzimləməsinin mümkünlüyü və eyni zamanda sirkonium aktiv mərkəzlərdə izomerləşmənin nisbətən çətin getməsi ilə bağlıdır.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Plotkin J. The alpha dogs of alpha olefins. March 16,2021. Accessed September 9, 2021. <https://ihsmarkit.com/research-analysis/the-alpha-dogs-of-alpha-olefins.htm>

2. Belov G.P., Matkovsky P.E. Processes for the production of higher linear α -olefins // *Petroleum Chemistry*, 2010, vol. 50, p.283–289.

3. Al-Sherehy F. IFP-SABIC process for the selective ethylene dimerization to butene-1 // *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1996, vol.100, p.515-523.

4. Al-Sa'doun A.W. Dimerization of ethylene to butene-1 catalyzed by $Ti(OR)_4-AlR_3$ // *Applied Catalysis A: General*, 1993, vol.105(1), p.1-40.

5. Axens. Alphabutol - Dimerization to 1-Butene. Accessed September 9, 2021.

<https://www.axens.net/markets/petrochemicals/oligomerization>

6. Alenezi H., Alwi S., Manan Z., Zaidel D. Recent developments on Ethylene Dimerization with Focus on alphabutol Optimization // *International Journal of Innovation Technology and Exploring Engineering*, 2019, vol.8(10), p.2278-3075.

7. Lappin G.R., Nemeč L.H., Sauer J.D., Wagner J.D. (2010). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology doi.org/ 10. 1002 /0471238961.1512050612011616.a01.pub2

8. Patent 9919298 USA, 2014. Schmidt R., Al-Hazmi M.H., Al-Anazi M.F., Pradhan D.J. Catalyst compositions for selective dimerization of ethylene.

9. McGuinness D.S. Olefin oligomerization via metallacycles: Dimerization, trimerization, tetramerization, and beyond // *Chemical Reviews*, 2011, vol.111(3), p. 2321-2341.

10. Hamoud A., Sharifah R.W.A., Zainuddin A.M., Dayang N.A.Z. Recent Developments on Ethylene Dimerization with Focus on Alphabutol Optimization // *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 2019 vol.8(10), p.1-7.

11. Patent 4538018 USA, 1985. Carter C. Surface Conditioning in Olefin Dimerization Reactors.

12. Patent 4242531 USA, 1980. Carter C. Olefin Dimerization in a Loop Reactor.

13. Richard R.S., Jere D.F. Multiple metal-carbon bonds. Preparation, characterization, and mechanism of formation of the tantalum and niobium neopentylidene complexes, $M(CH_2CMe_3)_3(ChCMe_3)$ // *Journal of the American Chemical Society*, 1978, vol.100(11), p.3359-3370.

14. Breuil P.-A., Lionel M., Hélène O.-B. Role of Homogeneous Catalysis in Oligomerization of Olefins: Focus on Selected Examples Based on Group 4 to Group 10 Transition Metal Complexes // *Catalysis Letters*, 2015, vol.145, p.173-192.

15. Patent 4484016 USA, 1984. Maschmeyer D.M. Flower A. E. Sims S. A., White G. E., Process for making a mixture of ethylene and butene-1.

16. Patent 61122230 Japan, 1986. Maschmeyer D.M. Mixtures of butene-1 and ethylene.

17. Ishii S., Nakano T., Kawamura K., Kinoshita S., Ichikawa S., Fujita T. Development of new selective ethylene trimerization catalysts based on highly active ethylene polymerization catalysts // *Catalysis Today*, 2018, vol.303, p.263-270.

18. Patent 3300458 USA, 1967. Manyik R.M., Walker W.E., Wilson T.P. Continuous processes for the production of ethylene polymers and catalysts suitable there for.

19. Salian S.M., Bagui M., Jasra R.V. Industrially relevant ethylene trimerization catalysts and processes // *Appl. Petrochem. Res.*, 2021, vol.11, p.267-279.

20. IHS Markit. 1-hexene from ethylene by the phillips trimerization technology. December 1997. Accessed August 22, 2021. <https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-reviews-hexene-from-ethylene-1997.html>

21. Xamiyev M.C., Hacıyeva-Ətəyi K.Ş., Qənbərli Z.A., Xamiyeva G.H., Seyidova X.H. Etilenin oliqomerləşməsi üzrə müasir sənaye prosesləri // *Gənc tədqiqatçı*, 2021, VII cild, №2, s.92-105.

22. Piet W.N.M. van L., Clément N.D., Tschan M.J.L. New processes for the selective production of 1-octene // *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, vol.255(13-14), p.1499-1517.

23. Patent 5856257 USA, 1999. Freeman J.W., Buster J.L., Knudsen R.D. Olefin production.

24. Patent 6455648 B1 USA, 2002. Freeman J.W., Ewert W.M., Kreischer B.E., Knudsen R.D., Cowan G.D. Olefin production.

25. Kulangara Sh.V., Haveman D., Vidjayacoumar B., Korobkov I., Gambarotta S., Duchateau R. Effect of cocatalysts and solvent on selective ethylene oligomerization // *Organometallics*, 2015, vol.34, p.1203–1210.

26. Patent 8471085B2 USA, 2013. Sydora O.L. Oligomerization catalyst system and process for oligomerizing olefins.

27. Patent 2013089962 A1 WO, 2013. Sydora O., Knudsen R., Baralt E. Preparation of an olefin oligomerization catalyst.

28. Tang S., Liu Z., Yan X., Li N., Cheng R., He X., Liu B. Kinetic studies on the pyrrole–Cr-based Chevron-Phillips ethylene trimerization catalyst system // *Appl Catal A: Gen.*, 2015, vol.481, p.39–48.

29. Zilbershtein T.M., Kardash V.A., Lipskikh M.V., Suvorova V.V., Golovko A.K. Kinetics of the ethylene trimerization reaction on a homogeneous chromium–pyrrole catalyst // *Pet. Chem.*, 2012, vol.52, p.335–340.

30. Jiang T., Zhang L., Gao J., Cao C. Hydrogen: Efficient promoter for PNP/Cr (III)/MAO catalyzed ethylene tetramerization toward 1-octene // *Appl. Petrochem. Res.*, 2016, vol.6, p.413–417.

31. Dixon J.T., Green M.J., Hess F.M., Morgan D.H. Advances in selective ethylene trimerisation - a critical overview // *J. Organomet. Chem.*, 2004, vol.689, p.3641–3668.

32. Agapie T. Selective ethylene oligomerization: recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations // *Coordin. Chem. Rev.*, 2011, vol.255, p.861–880.

33. Salian S.M., Bagui M., Jasra R.V. Industrially relevant ethylene trimerization catalysts and processes // *Appl. Petrochem. Res.*, 2021, vol. 11, 267–279.

34. Suzuki Y., Kinoshita S., Shibahara A., Ishii S., Kawamura K., Inoue Y., Fujita T. Trimerization of Ethylene to 1-Hexene with Titani-

um Complexes Bearing Phenoxy–Imine Ligands with Pendant Donors Combined with MAO // *Organometallics*, 2010. vol.29, p.2394- 2396.

35. Kinoshita S., Kawamura K., Fujita T. Early-transition-metal catalysts with phenoxy-imine-type ligands for the oligomerization of ethylene // *Chem. Asian J.*, 2011, vol.6, p.284-290.

36. Beckerle K., Okuda J., Kaminsky W., Lunstra G.A., Baier M.C., Mecking S., Ricci G., Leone G., Mleczko L., Wolf A., Böwing A.G. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes, Chapter 4: Polymerization and Copolymerization, Wiley-VCH, 2017, 238 p.

37. Mitsui Chemicals. MET Process Brochure. Accessed, September 9, 2021. <https://jp.mitsuichemicals.com/en/techno/license>

38. Baier M.C., Zuideveld M.A., Mecking S. Post-metallocenes in the industrial production of polyolefins // *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, vol.53(37), p.9722-9744.

39. Patent 6031142 A USA, 2000. Meudon D.C., Rueil Malmaison S.D., Croissysur Seine L.S. Catalytic composition and process for oligomerising ethylene in particular to 1-butene and/or 1-hexene.

40. Patent 20010023281A1 USA, 2001. Commereuc D., Drochon S., Saussine L. Catalytic composition and a process for oligomerizing ethylene, in particular to 1-hexene.

41. Morgan D.H., Schwikkard S.L., Dixon J.T., Nair J.J., Hunterc R. The effect of aromatic ethers on the trimerisation of ethylene using a chromium catalyst and aryloxy ligands // *Adv. Synth. Catal.*, 2003, vol.345, p.939–942.

42. Liege X. Axens technologies to support polyethylene business. 2019 Ethylene Middle East Technology Conference. February, 2019. Accessed September 9,2021. https://www.ethylene-me. Com / ?display_media=4123

43. IHS Markit. 1-hexene production by Axens AlphaHexol™ Process – Review 2012-11. September, 2012. Accessed July 31, 2021. <https://ihsmarkit.com/products/chemicaltechnology-pep-reviews-1-hexene-production-axens-alphahexol.html>

44. Axens. AlphaHexol™-Trimerization to 1-hexene. Accessed August 22, 2021. <https://www.axens.net/markets/petrochemicals/oligomerization#2590>

45. Brelsford R. Borouge lets contract for Ruwais petrochemical expansion. *Oil & Gas Journal*. January 17, 2019. Accessed August 22, 2021.

46. Patent 2011112184 A1 WO, 2011. Lattner J.R. System and method for selective trimerization.
47. Bollmann A., Blann K., Dixon J.T., Hess F.M., Kilian E., Mautz H., McGuinness D.S., Morgan D.H., Neveling A., Otto S., Overett M., Slawin A. M. Z., Wasserscheid P., Kuhlmann S. Ethylene tetramerization: a new route to produce 1-octene in exceptionally high selectivities // *Am. Chem. Soc.*, 2004, vol.126, p.14712-14713.
48. Yang Y., Kim H., Lee J., Paik H., Jang H.G. Roles of chloro compound in homogeneous $[\text{Cr}(\text{2-ethylhexanoate})_3/2,5\text{-dimethylpyrrole/triethylaluminum/chloro compound}]$ catalyst system for ethylene trimerization // *Applied Catalysis A: General*, 2000, vol. 193(1–2), p.29-38.
49. Ziegler K., Gellert H.G., Holzkamp E., Wilke G., Duck E.W., Kroll W.R., *Organoaluminum Compounds*, Ed. by A. F. Zhigach (Inostrannaya Literatura, Moscow, 1962, p.215.
50. Ewers J. New Catalyst Systems for the Dimerization of Ethylene and Propene // *Angew. Chem.*, 1966, vol.78 (1), p.584.
51. Lefebvre G., Chauvin Y. Dimerization and Co-dimerization of Olefinic Compounds by Co-ordination Catalysis, // *Aspects of Homogeneous Catalysis*, 1970, p.107-201.
52. Greiner C, Inoguchi Y. Chemical economics handbook linear alpha olefins sample report. November, 2010. Accessed September 9, 2021. <https://cdn.ihs.com/www/pdf/CEH-Linear-Alpha-Olefins-sample-report-2010.pdf>
53. Craig T.Y., Richard von G., Atanas K.T., Francesco Z., George J. P. B. The mathematics of ethylene oligomerisation and polymerisation // *Topics in Catalysis*, 2020, vol.63(3), p.294-318.
54. Benvenuto M.A., Plaumann H. *Industrial catalysis*, Chapter 23: linear alpha olefins, 2021, p.87-92.
55. Sydora O.L. Selective ethylene oligomerization. *Organometallics*, 2019, vol.38, p997-1010.
56. Golub F., Bolotov V., Parmon V. Modern trends in the processing of linear alpha olefins into technologically important products: Part I // *Catalysis in Chemical and Petrochemical Industry*, 2021, vol.13(2), p.168-186.
57. Keim W. Oligomerization of ethylene to α -olefins: discovery and development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP) // *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, vol.52(48), p.12492-12496.
58. Sung-Kwan K, Tae-Jin K., Jae-Ho C., Tak-Kyu H., Sung-Soek C., Ho-Seong L., Minserk C., Sang O.K. Bimetallic Ethylene Tetramerization

Catalysts Derived from Chiral DPPDME Ligands: Syntheses, Structural Characterizations, and Catalytic Performance of $[(\text{DPPDME})\text{CrCl}_3]_2$ (DPPDME = *S,S*- and *R,R*-chiraphos and *meso*-achiraphos), *Organometallics*, 2010, vol.29(22), p. 5805-5811.

59. Patent 2008/088178 A1 WO, 2008. Han T.K., Ok M.A., Chae S.S., Kang S.O., Jung, J.H. Ethylene tetramerization catalyst systems and method for preparing 1-octene using the same.

60. Mohammed R.A.A. Production of Linear Alpha Olefins via Heterogeneous Metal-Organic- Framework (MOF) Catalysts, Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy, Thuwal, Kingdom of Saudi Arabia – 2021. 187p.

61. Monteiro A.L., de Souza, M.O., de Souza, R.F. Low pressure ethylene oligomerization with a nickel-P \hat{O} complex // *Polymer Bulletin*, 1996, vol.36, p.331–336.

62. Forestière A., Olivier-Bourbigou H., Saussine L. Oligomerization of monoolefins by homogeneous catalysts // *Oil & Gas Science and Technology*, 2009, vol.64(6), p.649-667.

63. UOP. Linear-1TM Process for linear alpha olefin production. March 11, 2006. Accessed August 2, 2021. [https://web.archive.org/web/20060311084340/http://www.uop.com/bjjects/30 Linear 1.pdf](https://web.archive.org/web/20060311084340/http://www.uop.com/bjjects/30%20Linear%201.pdf)

64. ICIS. Linear-1 - waiting for customers. ICIS. May 31, 1998. Accessed August 2, 2021. <https://www.icis.com/explore/resources/news/1998/06/01/6081/linear-1-waiting-forcustomers/>

65. <https://www.icis.com/explore/resources/news/2000/03/27/109079/uop-uses-water-as-anadditive-to-enhance-alpha-olefin-distribution/>

66. Wittcoff H.A., Bryan R.G., Plotkin J.S. Industrial Organic Chemicals, Second Edition, Chapter 4: Chemicals and polymers from propylene, Wiley-Interscience, 2004, p.167-222.

67. Pincey A.J. Alpha-SABLIN: a jointly developed full-range linear alpha olefins technology. February 13,2020. Accessed August 2, 2021. <https://www.researchdive.com/blog/alpha-SABLIN-a-jointly-developed-full-range-linear-alpha-olefins-technology>

68. Comyns A.E., ed. Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology. 4th ed. CRC Press, 2014, p.13-14.

69. Meiswinkel A., Wöhl A., Müller W., Bölt H., Linde A.G. Developing Linear-alpha-Olefins Technology – From Laboratory to a Commercial Plant / Catalysis – Innovative Applications in Petrochemistry and Refining DGMK Conference October 4-6, 2011, Dresden, Germany, p.31.

70. Tobisch S., Ziegler T. Catalytic Oligomerization of Ethylene to Higher Linear α -Olefins Promoted by Cationic Group 4 Cyclopentadienyl-Arene Active Catalysts: A DFT Investigation Exploring the Influence of Electronic Factors on the Catalytic Properties by Modification of the Hemilabile Arene Functionality // *Organometallics*, 2004, vol.23, p.4077-4088.

71. Belov G.P. Oligomerization of olefins under the action of zirconium-containing catalysts. *Neftekhimiya*, 1994, vol.34(2), p.105-124.

72. Shi P.Y., Liu Y.H. Palladium(II) Complexes Containing P~N~O Donors. Ligand Effect of Tridentate versus Bidentate Coordination on the Oligomerization of Ethylene // *Organometallics*, 2002, vol.21(15), p.3203-3207.

73. Speiser F., Braunstein P., Saussine L., Welter R. Nickel Complexes with Oxazoline-Based *P,N*-Chelate Ligands: Synthesis, Structures, and Catalytic Ethylene Oligomerization Behavior. *Organometallics*, 2004, vol.23(11), p.2613-2624.

74. Jianlong D., Lingqin H., Yong C., Jitai L., Yan L., Wen-Hua S. Synthesis, Characterization, and Ethylene Oligomerization of 2,6-Bis(imino)phenoxy Cobalt Complexes // *Australian Journal of Chemistry*, 2003, vol.56 (7), p.703 – 706.

75. Patent 1998027124 A1, WO. 1998. Bennett A.M.A. Polymerization of ethylene with specific iron or cobalt complexes, novel pyridinebis(imines) and novel complexes of pyridinebis(imines) with iron and cobalt.

76. John R.B. The selective trimerization of ethylene to hex-1-ene // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1989, vol.11, p.674-675.

77. Cornils B., Wolfgang A.H., Matthias B., Rocco P. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes, Wiley-VCH Verlag, 2017, 1500 p.

78. Stephen J.D., Amy G., Orpen A.G., James S.F., Paul G.P., Duncan F.W., Matthew D.J. Steric activation of chelate catalysts: efficient polyketone catalysts based on four-membered palladium(II) diphosphine chelates // *Chem. Commun.*, 2001, p.699-700.

79. Neil A.C., Simon M.G., Duncan F.W., Katie H.A., Orpen A.G., Paul G.P. Nickel Ethylene Polymerization Catalysts Based on Phosphorus Ligands // *Organometallics*, 2001, vol.20(23), p.4769-4771.

80. Carter A., Cohen S.A., Cooley N.A., Murphy A., Scutt J., Wass D.F. High activity ethylene trimerisation catalysts based on diphosphine ligands // *Chem. Commun.*, 2002, p.858–859.

III FƏSİL

SİRKONOSEN VƏ (POST) SİRKONOSEN TIPLI KATALİTİK SİSTEMLƏR İŞTİRAKINDA ETİLENİN OLİQOMERLƏŞMƏSİ.

Məlum olduğu kimi digər keçid metallarla müqayisədə tərkibində sirkonium saxlayan kompleks katalitik sistemlər sadə yolla və asan əldə olunur. Etilenin xətti quruluşlu α – olefinlərin alınması ilə oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunan bu katalizatorun strukturunda, liqandlarda müxtəlif məqsədyönlü (əvəzedicilərin növündə və onların donor-akseptor xassələrində) dəyişikliklər aparmaqla alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanması asanlıqla tənzimləmək olur. Nəticədə sirkonium tərkibli katalizatorlar etilenin oliqomerləşmə prosesində yüksək effektivlik və selektivlik nümayiş etdirmiş olurlar. Sirkonium tərkibli kompleks katalitik sistemlərin digər xarakterik xüsusiyyəti onların iştirakında α -olefinlərin izomerləşməsinin çətin baş verməsidir və bununla əlaqədar alınan oliqomer məhsulda xətti α -olefinlərin selektivliyi 97 – 98 % -ə çatır [1]. Sirkonium əsaslı katalitik komplekslər digər keçid metal komplekslərlə müqayisədə qeyd edilmiş üstünlüklərə malik olduğuna görə etilenin oliqomerləşməsinin mövcüd sənaye proseslərinin üçü (“İdemitsu”, “ α -Sablin”, “Alfaselect”) məhz bu katalitik sistemlərdən istifadəyə əsaslanır.

3.1. Sirkonium alkoqolyat və fenolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi

Sirkonium alkoqolyat və fenolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi nisbətən yüksək təmizlikdə və yüksək çıxımla aşağı molekullu α - olefinlərin alınmasına imkan verir. Sirkonium alkoqolyat $Zr(OR)_4$ ($R - C_3H_7$, $-C_4H_9$) kompleksləri iştirakında etilenin alifatik həlledicilər mühitində oliqomerləşməsi ilə alınan məhsul əsasən C_4 - C_{22} olefinlərdən və az miqdarda bərk polietiləndən ibarətdir.

3.1.1. Sirkonium alkoqolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi

Ədəbiyyat mənbəyində [2] etilenin əsasən aşağı α -olefinlərə - buten-1, heksen -1, okten - 1-ə oliqomerləşməsi üçün sirkonium alkoqolyatlarından, efirlərdən və EASX – dən ibarət katalitik sistemlər iştirakında oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir. Katalitik sistemin modifikatoru kimi əsasən tetrahidrofurandan (THF) istifadə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, katalitik sistemə THF əlavə olunması C₄-C₈ fraksiyasının çıxımının artmasını təmin etməklə yanaşı, həm də alınan oliqomer məhsulda bərk polietilenin miqdarının azalmasına səbəb olur. Modifikator kimi THF iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi katalitik sistemin komponentlərinin Zr:Al:THF=1:(1÷30):(1÷4) mol nisbətində, 40-75 °C temperaturda, etilenin 1-6 MPa təzyiqində aparılmışdır. Oliqomerləşmə prosesi 0,79 mmol tetra-n-butil sirkonatdan [Zr(OBu)₄], 1,58 mmol tetrahidrofuran və 4,40 mmol EASX – dən ibarət katalitik sistemin iştirakında, heptan mühitində, 60 °C reaksiya temperaturunda və etilenin 4 MPa təzyiqində həyata keçirildikdə 60 dəqiqə müddətində 70 q, 72,5% C₄-C₈ fraksiyasından, 27,5 % isə C₁₀ və yüksək oliqomerlərdən ibarət oliqomer məhsul alınmışdır (cədvəl 3.1 №1-3).

Ədəbiyyat mənbəyində [3] aşağı molekul kütləli (C₄-C₁₀) XAO alınması üçün etilenin oliqomerləşmə prosesini sirkonium alkoqolyat kimi Zr(OBu)₄ və Zr(OPri)₄, birgəkatalizator kimi EASX və onun TEA ilə qarışığından ibarət katalitik sistemlər iştirakında, sərbəst spirtin artıq miqdarında həyata keçirilmişdir. Oliqomerləşmə prosesi Zr(OBu)₄ – in EASX və TEA/EASX qarışığına 1:10 – dan 1 : 60 – a kimi müxtəlif mol nisbətində aparılmışdır. Zr(OBu)₄ proses zamanı istifadə olunan sərbəst spirtə nisbəti çox az olub 1:0.33÷1.33 intervalında dəyişmişdir. Oliqomerləşmə prosesi tsikloheksan mühitində, 80 -140°C reaksiya temperaturunda, 1.8-3.8 MPa etilen təzyiqində aparılmışdır. Tsikloheksan mühitində, 125 °C reaksiya temperaturunda, Zr(OBu)₄*BuOH=0.5 və Al/Zr=10 molyar nisbətində, EASX iş-

tirakında katalizatorun aktivliyi $2827 \text{ q oliqomer} / \text{q Zr s}^{-1}$, alınan oliqomer məhsulun tərkibində $C_4=11.6\%$, $C_6-C_{10}=52.1\%$, $C_{12}-C_{18}=29.2\%$, $C_{20+}=7.5\%$ təşkil etmişdir. Etilenin oliqomerləşmə prosesini $0,3 \text{ mmol Zr(OBu)}_4 \cdot \text{BuOH}$, $1,5 \text{ mmol TEA}$, $4,5 \text{ mmol EASX}$ – dən ibarət katalitik sistem iştirakında 125°C temperaturda, 200 ml tsikloheksan mühitində, $3,2 \text{ MPa}$ etilen təzyiqində, 3 saat müddətində apardıqda isə alınan oliqomer məhsulun tərkibində olefinlərin miqdarı - $C_4=27,5\%$, $C_6-C_{10}=49.7,9\%$, $C_{12}-C_{18}=19.7\%$ və $C_{20+}=3.1\%$ təkil etmişdir. Katalizatorun aktivliyi isə nisbətən yüksək olmuşdur ($6131 \text{ q/q Zr s}^{-1}$) (cədvəl 3.1, №5). Göründüyü kimi eyni şəraitdə birgəkatalizator kimi TEA ilə EASX qarışığının istifadə edilməsi həm katalizatorun aktivliyinin, həm də C_4-C_{10} fraksiyasının çıxımının artmasına səbəb olur. Katalitik sistemin tərkibində EASX/TEA mol nisbətinin artırılması (bu nisbətin artması Al/Zr mol nisbətinin də artmasına səbəb olur) alınan oliqomer məhsulun tərkibində butenin miqdarının artması ilə nəticələnir (cədvəl 3.1 №6). Eyni tendensiya Zr(i-OPr)_4 sirkonium əsaslı katalitik kompleks iştirakında da müşahidə olunmuşdur. Sirkonium alkoqolyat kimi Zr(OPri)_4 və EASX/TEA=3 mol nisbətində olan katalitik sistemə üçüncü komponent kimi tiofenin əlavə edilməsi alınan oliqomer məhsulda karbon zəncirinin uzunluğunun azalmasına gətirib çıxardır və tərkibdə C_4-C_{10} fraksiyasının miqdarı 95% təşkil edir [3].

Cədvəl 3.1.

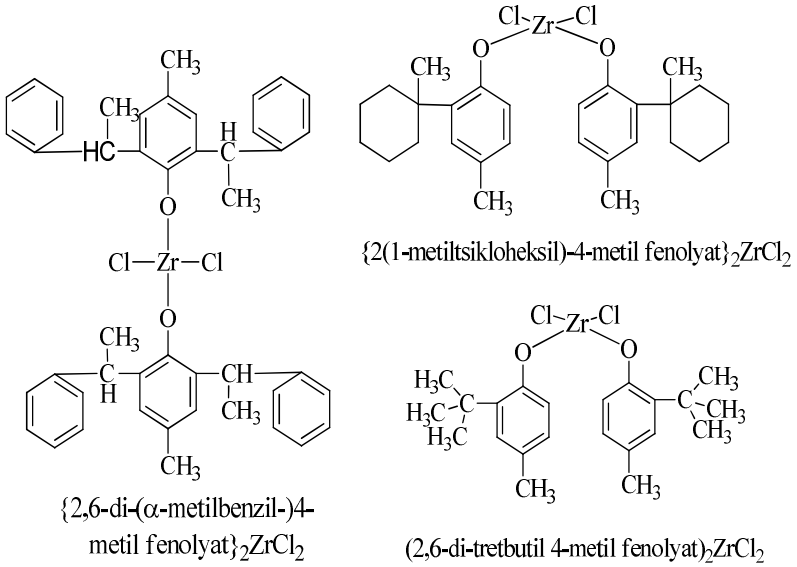
Sirkonium alkoqolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi

№	Katalitik sistemin tərkibi / mol nisbəti (mmol)	Reaksiya şəraiti	Aktivlik, q məhsul / q Zr s ⁻¹	Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə	Poli-mer, %
1	(Zr(OBu) ₄ + EASX / 0.38:2.17	75°C, 4 MPa, 100 dəq, heptan	71.6	C ₄ /C ₆ /C ₈ /C ₁₀ ⁺ = 16.9/17.7/28.3/37.1	4.6
2	(Zr(OBu) ₄ + THF + EASX / 0.19:0.39:1.06	70°C, 4 MPa, 180 dəq, heptan	61.6	C ₄ /C ₆ /C ₈ /C ₁₀ ⁺ = 30.6/32.6/19.2/17.6	1.2
3	(Zr(OBu) ₄ + THF + EASX / 0.79:1.58:4.40	60°C, 4 MPa, 60 dəq, heptan	195	C ₄ /C ₆ /C ₈ /C ₁₀ ⁺ = 38.1/35.4/17.4/9.1	0.55
4	Zr(OBu) ₄ *BuOH + EASX / 0.5:5	125°C, 2,1 MPa, 2.5 saat, tsikloheksan	2827	C ₄ /C ₆ -C ₁₀ /C ₁₂ -C ₁₈ /C ₂₀ ⁺ = 11.6/52.1/29.2/7.5	-
5	Zr(OBu) ₄ *BuOH + TEA + EASX / 0.3:1.5:4.5	125°C, 3.2 MPa, 3 saat, tsikloheksan,	6131	C ₄ /C ₆ -C ₁₀ /C ₁₂ -C ₁₈ /C ₂₀ ⁺ = 27.5/49.7/19.7/3.1	-
6	Zr(OBu) ₄ *BuOH + TEA + EASX / 0.144:1.62:4.86	125°C, 3.3 MPa, 3 saat, tsikloheksan	5623	C ₄ /C ₆ -C ₁₀ /C ₁₂ -C ₁₈ /C ₂₀ ⁺ = 49.2/44.7/-	-
7	Zr(OBu) ₄ *BuOH + TEA + EASX / 0.1: 1.5:4.5	125°C, 3.3 MPa, 3 saat, tsikloheksan,	8872	C ₄ /C ₆ -C ₁₀ /C ₁₂ -C ₁₈ /C ₂₀ ⁺ = 42.3/51.3/6.3/0.1	-
8	Zr(OiPr) ₄ * iPrOH + EASX / 2.3:0.37÷4.8	125°C, 3.2 MPa, 3 saat, tsikloheksan	2934	C ₄ /C ₆ -C ₁₀ /C ₁₂ -C ₁₈ /C ₂₀ ⁺ = 16.1/ 29.4/34.3/20	-
9	Zr(OiPr) ₄ *iPrOH + TEA/EASX / 2.3:0.14:(1.47/4.41)	125°C, 3.3 MPa, 3 saat, 0.42 tioen, tsikloheksan	4583	C ₄ /C ₆ -C ₁₀ /C ₁₂ -C ₁₈ /C ₂₀ ⁺ = 50.3/44.7/4.9/-	-

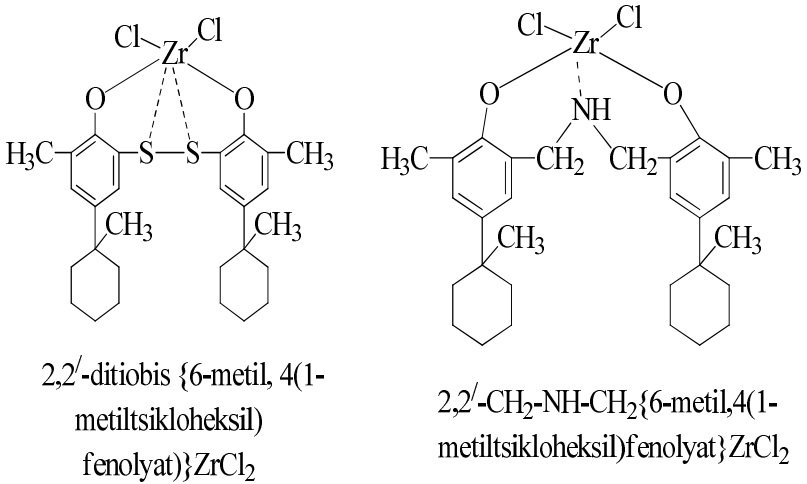
3.1.2. Sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi

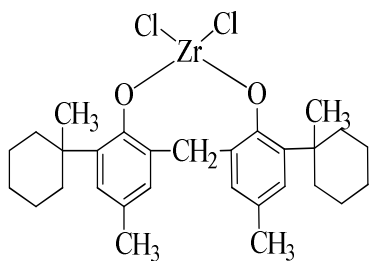
Məlum olduğu kimi liqandlarda olan müxtəlif əvəzedici qruplar, onların elektronodonor və akseptor xassələri, koordinasiya sferasında liqandların “elastikliyi” katalizatorun aktivliyinə və oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasına həlledici təsir edir. Digər tərəfdən metalın koordinasiya sferasında olan liqandların müxtəlif həcmli əvəzediciləri monomerin koordinasiyasına nəzərə çarpan dərəcədə təsir göstərir. Bu da öz növbəsində elementar aktların sürət sabitlərinin nisbətlərinə və nəticədə prosesin seciciliyinə və məhsulun molekul kütlə paylanmasına təsir edir. Bu baxımdan liqandların metal ətrafında elektron sıxlığının dəyişməsi və ekranlaşması kimi əlavə imkanlara malik olan fəza quruluşlu sirkonium bi-və bisfenolyatlar əsasında katalitik sistemlərin sintezi etilenin oliqomerləşməsi üçün maraq kəsb edir.

Bunu nəzərə alaraq akademik A.H.Əzizov, k.e.d., Ə.Ə.Xanmətov və b. tərəfindən müxtəlif fəza çətinliyinə malik sirkoniumun bifenolyat və bisfenolyat tərkib birləşmələri sintez edilmiş və onların iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir [4-10]. Sirkonium fenolyat komplekslərinin sintezi inert mühidə, 50-60⁰C temperaturda liqandın benzolda məhlulunun ZrCl₄ – in benzolda suspenziyası üzərinə əlavə etməklə aparılmışdır. Sirkoniumun fəza çətinliyinə malik bifenolyat kompleksləri liqand/ZrCl₄=2:1, bisfenolyat kompleksləri isə liqand/ZrCl₄=1:1,1 mol nisbətərində sintez edilmişdir. Sintez olunmuş bi- və bisfenolyat komplekslərinin etilenin oliqomerləşməsi prosesində nümayiş etdirdikləri yüksək aktivliklə yanaşı XAO – in dar fraksiyalarının alınmasında da selektivlik nümayiş etdirmişlər. Sintez olunmuş sirkonium bi- və bisfenolyat komplekslərinin quruluşları müvafiq olaraq şəkil 3.1 və 3.2 də verilmişdir.

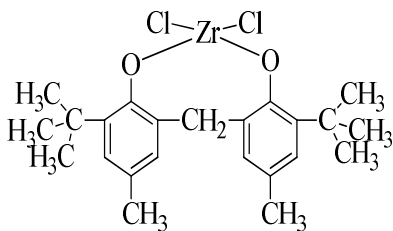


Şekil 3.1. Sirkonium bifenolat kompleksleri





2,2'-metilenbis{4-metil, 6(1-
metil tsikloheksil
fenolyat)}₂ZrCl₂



2,2'-metilenbis (4-metil,
2 tert-butil fenolyat)ZrCl₂

Şəkil 3.2. Sirkonium bisfenolyat kompleksləri.

Sintez olunmuş fəza çətinliyinə malik bifenolyat sirkonium kompleksləri və birgəkatalizator kimi DEAX iştirakında liqandın metal ətrafında yaratdığı fəza çətinliyinin oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasına və katalitik sistemin aktivliyinə təsiri araşdırılmış və alınmış nəticələr cədvəl 3.2 – də verilmişdir [11].

Cədvəl 3.2-dən görüldüyü kimi tetrafenolyat sirkonium kompleksləri ilə müqayisədə bifenolyat sirkonium kompleksləri iştirakında liqandda əvəzedici qrupların yaratdığı fəza çətinliyinə görə C₆-C₁₀ fraksiyasının miqdarı əhəmiyyətli dərəcədə artmış olur. Belə ki, {2(1-metiltsikloheksil)-4 metilfenolyat}₂ZrCl₂ bifenolyat sirkonium kompleksi və DEAX-dan ibarət katalitik sistem iştirakında, Al:Zr =20 molyar nisbətində, 70 °C temperaturda və 3MPa təzyiqdə etilenin oliqomerləşməsi prosesində alınan oliqomer məhsulun tərkibində C₆-C₁₀ fraksiyasının miqdarı 65,3%, katalizatorun aktivliyi isə 2494 q oliqomer/q Zr s⁻¹ olmuşdur. Sirkonium bifenolyat kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanması şəkil 3.3- də verilmişdir.

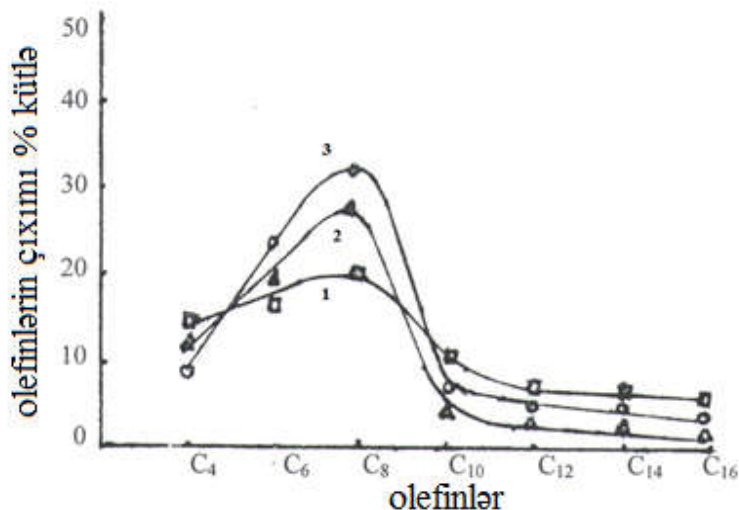
Cədvəl 3.2.

Bifenolyat sirkonium kompleks katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi (şərait: həlledici – toluol, sirkonium qatılığı – 2 mmol/l, birgəkatalizator - DEAX, Al/Zr=20, T=70°C, $P_{C_2H_4}$ =3 MPa, vaxt – 0.5 saat).

Sirkonium kompleksi	Katalizatorun aktivliyi q oliqomer / q Zr s ⁻¹	Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə				XAO görə selektivlik
		C ₄	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	>C ₂₀₊	
(2,6-dimetil fenolyat) ₂ Zr*	413.0	27.7	31.2	26.6	14.5	-
(4-metilfenolyat) ₂ Zr**	138.6	42.6	32.6	19.8	4.6	-
{2,6-di-(α-metilbenzil)-4-metil fenolyat} ₂ ZrCl ₂	1543.1	16.5	53.8	18.7	12.0	96.5
(2,6-di-trebutil 4-metil fenolyat) ₂ ZrCl ₂	1707.5	14.4	48.0	19.8	15.8	96.7
{2(1-metilsikloheksil)-4-metil fenolyat} ₂ ZrCl ₂	2494.0	11.6	65.3	15.4	7.7	97.0

*Sirkonium kompleksi – 0.5 mmol, Al/Zr=10, T=90°C, $P_{C_2H_4}$ =2.1 MPa, birgəkatalizator - EASX, həlledici – toluol [2].

**Sirkonium kompleksi – 0.5 mmol, Al/Zr=10.6, T=100°C, $P_{C_2H_4}$ =2.1 MPa, birgəkatalizator - EASX, həlledici-toluol [2].



Şəkil 3.3. Bifenolyat sirkonium komplekslərdə liqandın tərkibinin oliqomer məhsulun MKP – na təsiri (1 - {2,6-di-(α -metilbenzil)-4-metil fenolyat} $_2$ ZrCl $_2$; 2 - (2,6-di-tretbutil 4-metil fenolyat) $_2$ ZrCl $_2$; 3 - {2(1-metilsikloheksil)-4-metil fenolyat} $_2$ ZrCl $_2$).

Şəkildən görüldüyü kimi metal ətrafında fəza çətinliyinə malik olmayan tetrafenolyat kompleksləri ilə müqayisədə bifenolyat sirkonium kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanması Puasson paylanma tipində olur və C $_6$ -C $_{10}$ fraksiyasının çıxımı 48-63.5% intervalında dəyişir. Bu fraksiya tərkibində okten-1 miqdarı 20-33% təşkil edir.

Sintez olunmuş fəza çətinliyinə malik bisfenolyat sirkonium kompleksləri iştirakında, Al/Zr=(15:70):1 molyar nisbətində, 50-100°C temperaturda, 3-5 MPa etilen təzyiqində, 0.5-2 saat reaksiya müddətində etilenin oliqomerləşməsi prosesinin tədqiqi əsasında müəyyən edilmişdir ki, etilenin oliqomerləşmə məhsulu bifenolyat sirkonium komplekslərində olduğu kimi əsasən C $_6$ -C $_{10}$ olefin fraksiyasından ibarətdir (cədvəl 3.3). Cədvəldən görüldüyü kimi daha çox fəza çətinliyinə malik 2,2'-metilenbis{4-metil, 6(1-metilsikloheksil fenolyat) $_2$ ZrCl $_2$ iştirakında C $_6$ -C $_{10}$ fraksiyasının çıxımı 77.5%-ə çatır. Bu zaman dimer

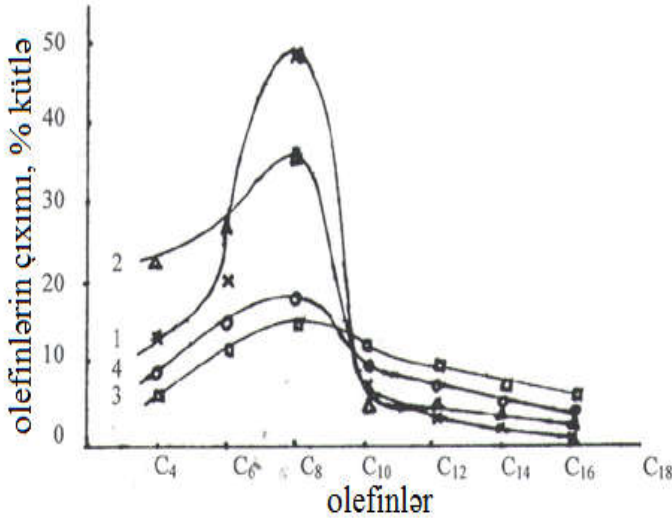
Cədvəl 3.3.

Bisfenolyat sirkonium kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi
(şərait: həlledici – toluol, sirkonium qatılığı – 2 mmol/l,

birgəkatalizator - DEAX, Al/Zr=20, T=70°C, P_{C₂H₄}=3MPa, vaxt – 0.5 saat).

Sirkonium kompleksi	Katalizatorun aktivliyi q oliqomer/q Zr s ⁻¹	Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə			
		C ₄	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	>C ₂₀ +
2,2'-metilenbis {4-metil, 6(1-metilsikloheksil fenolyat)} ₂ ZrCl ₂	5543.8	14.2	77.5	8.3	izlər
2,2'-metilenbis (4-metil, 2 tret-butil fenolyat)ZrCl ₂	3517.5	22.4	69.5	8.0	izlər
2,2'-ditiobis (6-metil, 4(1-metilsikloheksil) fenolyat)ZrCl ₂	494.0	5.6	41.0	30.3	23.1
2,2'-CH ₂ -NH-CH ₂ {6-metil,4(1-metilsikloheksil)fenolyat}ZrCl ₂	740.2	8.3	45.9	28.5	17.3
2,2'-ditio bis {6-metil,4(1-metilsikloheksil fenolyat)} ZrCl ₂	2494.0	5.6	41.0	33.3	20.1
2,2'-CH ₂ -NH-CH ₂ -dimetilen amino {6-metil,4(1-metilsikloheksilfenolyato)} ZrCl ₂	3742	8.3	45.9	28.5	17.3

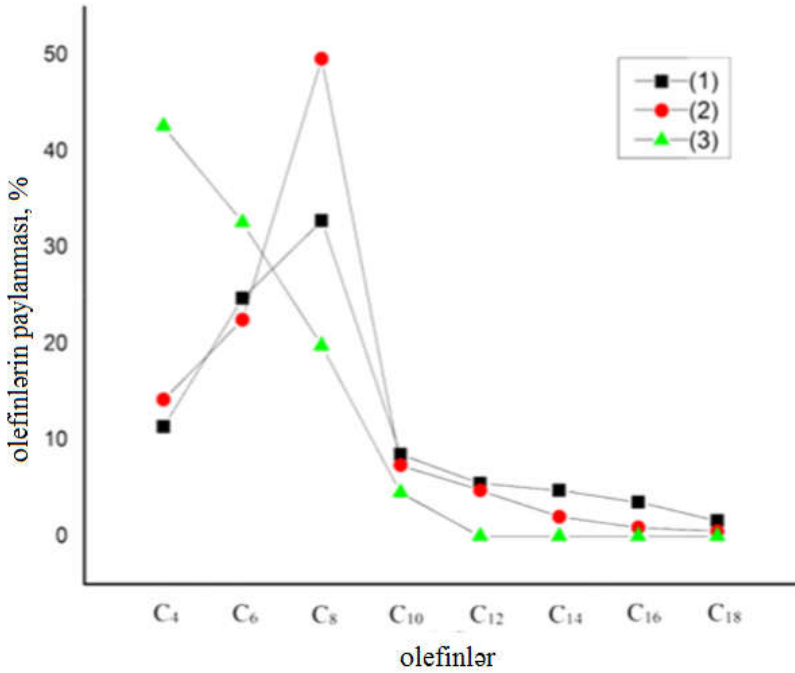
fraksiyasının çıxımı cəmi 14.2% təşkil edir. Sirkonium bisfenolyat kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanması şəkil 3.4-də verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi bu katalitik sistem iştirakında okten – 1 – in çıxımı 49.5% təşkil edir.



Şəkil 3.4. Bifenolyat sirkonium komplekslərində liqandın tərkibinin oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanmasına təsiri (1 - 2,2'-metilenbis{4-metil, 6(1-metilsikloheksil fenolyat)}₂ZrCl₂; 2 - 2,2'-metilenbis (4-metil, 2 tert-butyl fenolyat)ZrCl₂; 3 - 2,2'-ditiobis (6-metil, 4(1-metilsikloheksil) fenolyat)ZrCl₂; 4 - 2,2'-CH₂-NH-CH₂{6-metil,4(1-metilsikloheksil)fenolyat}ZrCl₂).

Müəyyən edilmişdir ki, fəza çətinliyinə malik bi- və bisfenolyat birləşmələri əsasında sintez edilmiş katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulunun tərkibi sirkoniumun adi fenolyat birləşmələri əsasında alınmış oliqomer məhsulun tərkibindən xeyli fərqlənir. Katalizator komponenti kimi sirkoniumun fəza çətinliyinə malik bi - (monofenolyat) və bisfenolyat tərkibli birləşmələrdən istifadə edildikdə alınan oliqomer

məhsulun MKP xüsusiyyəti daha çox Puasson paylanmasına xarakterinə uyğundur (şəkil 3.5).



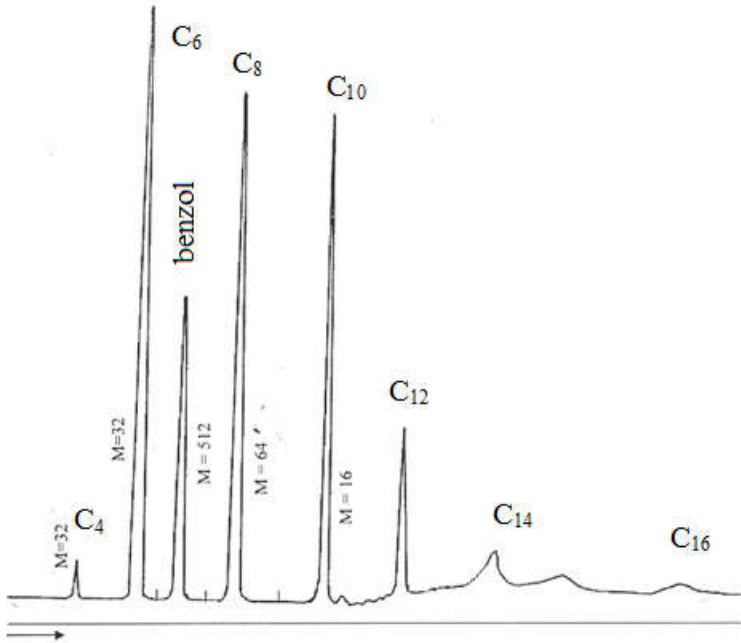
Şəkil 3.5. Sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında alınmış olefinlərin molekül kütlə paylanması ((1) - {2,6-di-(1-metil-tsikloheksil)-4-metilfenolyat}₂ZrCl₂, (2) - 2,2'-metilen bis{4-metil,6(1-metilt-sikloheksilfenolyato)}ZrCl₂, (3) – (metilfenolyat)₄Zr.

Ümumiyyətlə cədvəl 3.2 və 3.3 – dən göründüyü kimi sirkonium bi- və bisfenolyat kompleksləri C₄-C₁₈ olefinlərə görə yüksək selektivliklə xarakterizə olunurlar. Bu komplekslər iştirakında C₆-C₁₀ fraksiyasının çıxımı 41-77.5% arasında dəyişir. Sirkonium əsaslı digər kompleks katalitik sistemlərlə (karboksilatlar, alkoqolyatlar, diketonatlar və ZrCl₄) müqayisədə sirkonium bifenolyat kompleksləri C₆-C₁₀ olefin fraksiyasına görə yüksək selektivlik nümayiş etdirirlər. Məlum tetrafenolyatlarla müqayisə

sədə bisfenolyatların metal ətrafında fəza çətinliyi yaradan orto vəziyyətdə olan tsikloheksil və üçlübutil qruplarına malik olması etilen molekulunun Zr-C rəbitəsinə koordinasiyasını çətinləşdirir. Bunun nəticəsində zəncirin uzanması ləngiyir ki, bu da C₄-C₁₀ olefinlərin alınması nöqtəyi nəzərindən əlverişlidir. Digər tərəfdən aparılmış tədqiqatların nəticəsindən belə qənaətə gəlmək olar ki, monofenollar ilə müqayisədə bisfenollar iştirakında eyni təbiətli aktiv mərkəzlər əmələ gəlir. Daha çox mürəkkəb quruluşa malik olan bu aktiv mərkəzlər C₆-C₁₀ olefin fraksiyasının alınması üçün daha çox spesifikdir.

Müəlliflər tərəfindən alkil qrupları əvəzinə (-CH₂-, -CHR-, (-CH₂-)₂ və s.) – S – S – və CH₂-NH-CH₂- qrupları ilə birləşmiş fəza çətinliyinə malik bisfenollar iştirakında, Al/Zr=30 molyar nisbətində, 50-70⁰C reaksiya temperaturunda, 2-4 MPa təzyiqdə etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu tip bisfenollar iştirakında alınan oliqomer məhsulun tərkibində C₂₀₊ fraksiyasının miqdarı artaraq 17-23% təşkil edir (cədvəl 3.3) [8].

Sintez olunmuş bisfenolyat komplekslərindən {2,2'-metilenbis[6(1-metilsikloheksil)]-4-metilfenolyat}₂ZrCl₂ iştirakında alınan C₄-C₁₈ olefin fraksiyasının xromatoqrafik analizi aparılmışdır. Bu olefin fraksiyasının şəkil 3.6 – da verilmiş xromatoqrammasından görüldüyü kimi XAO selektivliyi 98% - dən yüksək olur.



Şəkil 3.6. Sintez olunmuş $\{2,2'\text{-metilenbis}[6(1\text{-metiltsikloheksil})\text{-}4\text{-metilfenolyat}\}_2\text{ZrCl}_2$ iştirakında alınan oliqomer məhsulun xromatogramması.

Etilenin oliqomerləşməsi prosesində $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ olefin fraksiyasına görə selektivlik göstərən $\{2,2'\text{-metilenbis}[4\text{-metil}, 6(1\text{-metil-tsikloheksil})\text{-}4\text{-metilfenolyat}\}_2\text{ZrCl}_2$ tərkibli sirkonium kompleksi iştirakında oliqomer məhsulun tərkibinə və katalizatorun aktivliyinə Al/Zr mol nisbətinin təsiri müəlliflər tərəfindən ətraflı öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, proses aromatik həlledicilər mühitində, $\text{Al:Zr} = 20:1$ mol nisbətində xətti α -olefinlərə və okten – 1 – ə görə yüksək selektivliyə malikdir (cədvəl 3.4). Al/Zr mol nisbətinin artırılması okten – 1 – in və $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ fraksiyasının çıxımının azalmasına səbəb olur və bu zaman katalizatorun aktivliyinin və buten – 1 çıxımının artması müşahidə olunur. Katalitik sistemdə $\text{Al:Zr} = 75$ mol nisbətində buten – 1 çıxımı

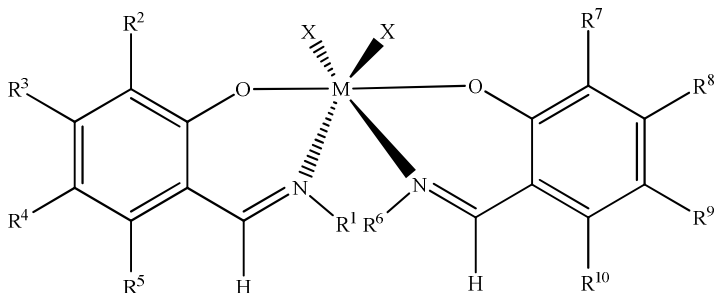
Cədvəl 3.4.

{2,2'-metilenbis[4-metil, 6(1-metilcikloheksil)]-4-metilfenolətyat}₂ZrCl₂ iştirakında alınan oliqomer məhsulun MKP və katalizatorun aktivliyinə Al/Zr mol nisbətinin təsiri

Al/Zr mol nisbəti	Katalizatorun aktivliyi q oliqomer / q Zr s ⁻¹	Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə							
		C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	C ₂₀₊	
10:1	1054.3	20.5	15.3	39.2	12.0	66.5	12.5	0.5	
15:1	3878.4	18.6	17.1	42.3	10.2	69.6	11.5	0.3	
20:1	5543.8	14.2	20.5	49.6	7.4	77.5	8.2	0.1	
30:1	6151.5	20.6	28.3	37.8	6.4	72.5	6.8	0.1	
50:1	7909.2	38.6	32.6	15.8	3.2	51.8	9.6	İzlər	
75:1	11750.3	56.3	23.2	10.4	3.0	28.6	7.1	İzlər	

56,3 % təşkil edir və bu zaman katalizatorun aktivliyi 9751 q oliqomer / q Zr saata qədər artır.

Etilenin aşağıda göstərilmiş ümumi formula malik sirkonium kompleksindən və aktivator kimi DEAX və ya alüminium oksandan ibarət katalitik sistemin iştirakında oliqomerləşməsi iş [12] – də verilmişdir.

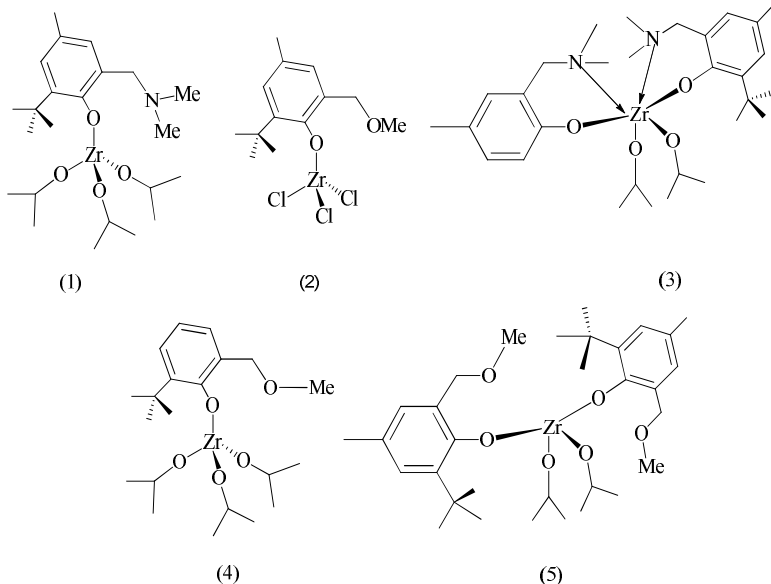


Burada R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 və R^{10} hidrogen və ya halogen, R^2 və R^7 alkil, aril, R^1 və R^6 alkil qrupu, aril qrupu, alkoksi qrupu və ya amin qrupları ola bilər.

Etilenin oliqomerləşməsi prosesi “in situ” üsulu ilə $ZrBr_4$ ilə 2 mol N-Me-3-t-butil-5-bromsalisil aminin reaksiyasından alınmış kompleksin iso-Bu-Al ilə heksan mühitində qarşılıqlı təsir reaksiyasından alınmış katalitik sistem iştirakında $75\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturda aparılmışdır. Katalizator tədricən MMAO-nun toluolda məhlulunun əlavə edilməsi ilə aktivləşdirilmişdir. Reaksiya 30 dəq. müddətində aparılmış və heksan vakuum şəraitində buxarlandırıldıqdan sonra bərk, muma bənzər maddə alınmışdır. Katalizatorun aktivliyi $372\text{ kq/mmol Zr s}^{-1}$ olmuşdur. Alınmış məhsulun toluolda həll ola bilən hissəsinin yüksək təmizliyə malik C_{10} – C_{40} xətti α -olefinlərdən ibarət olduğu və C_{10} , C_{12} və C_{14} olefinlərin təmizlik dərəcəsinə sirkonium salisilaldimin katalizatorları iştirakında alınmış olefinlərə nisbətən daha yüksək təmizliyə (99%) malik olduğu müəyyən edilmişdir.

Ədəbiyyat mənbəyində [13] sirkoniumun fenoksi liqandlar əsasında sintez olunmuş, $L_nZr(OiPr)_{4-m}$, tərkibində $L = S, N$ və P

heteroatomları saxlayan kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi üsulu təklif edilmişdir. Fenoksi sirkonium birləşmələri kimi aşağıdakı sirkonium komplekslərindən istifadə edilmişdir.



Etilenin oliqomerləşməsi prosesi 5 kompleksindən (0,15 mmol) və birgəkatalizator kimi (1,65 mmol) EASX – dən ibarət katalitik sistemin iştirakında, Al:Zr =22 molyar nisbətində, o-ksilol mühitində, 80 °C temperaturda, etilenin 5MPa təzyiqində 1 saat müddətində aparıldıqda 16,7 q oliqomer məhsul alınmışdır. Reaksiya nəticəsində az miqdarda polimer məhsulun (0.04 %) alınmasına baxmayaraq (metilfenolyat)₄Zr kompleksləri ilə müqayisədə N, S və P heteroatomları saxlayan komplekslər etilenin oliqomerləşməsi prosesində daha yüksək katalitik aktivlik göstərirler (1112-1267 q oliqomer / q Zr s⁻¹). Alınan oliqomer məhsul əsasən C₄-C₁₀ fraksiyasından ibarət olmuşdur. Belə ki, (3), (4) və (5) sirkonium kompleksləri və birgəkatalizator kimi EASX iştirakında, ksilol mühitində, 80°C reaksiya temperaturda

C₄ və C₆-C₁₀ fraksiyalarının çıxımı müvafiq olaraq 57.9-60.4% və 24.9-40.1% təşkil edir.

Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar sırasında (O_X)₂ZrCl₂ + DEAX katalitik sistemin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi [14] ədəbiyyat mənbəyində təsvir edilmişdir. Proses xlorbenzol mühitində, Al/Zr=60 molyar nisbətində, 60 - 100⁰C temperaturda və etilenin 1,8 MPa təzyiqində aparılmışdır. Qeyd edilmiş şəraitdə alınan oliqomer məhsulun tərkibində C₄-C₁₀ olefin fraksiyasının miqdarı 84-94,6% təşkil etmişdir. Katalizatorun aktivliyinə və oliqomerin molekul kütlə paylanmasına reaksiya temperaturunun və müddətinin təsiri öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, katalizatorun işləmə müddəti və reaksiya temperaturu katalizatorun aktivliyinə və reaksiya məhsulunun tərkibinə güclü təsir göstərir. Belə ki, reaksiya müddətinin 1 saatdan 4 saata qədər artırılması katalizatorun aktivliyinin 112 kq/mol Zr s⁻¹ - dan 55 kq/mol Zr s⁻¹ - a qədər aşağı düşməsinə səbəb olur. Bu müddət ərzində C₄ - C₁₀ olefinlərə görə selektivlik 95 %-dən 77 % və xətti α-olefinlərə görə 94-dən 64 %-ə qədər azalmışdır.

Eyni tərkibli komplekslər (sirkonium 8 - oksixinolinat tərkib kompleksləri - ZrO_{Xn}Cl_{4-n}) sirkoniumun tetraxloridin natrium 8 - oksixinolinatla mexaniki qarışdırılmaqla, daha sadə sintez üsulu ilə sintez edilmiş və birgəkatalizator kimi (C₂H₅)_{1,5}AlCl_{1,5} iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesində aktivliyi tədqiq olunmuşdur [15]. Göstərilmişdir ki, etilenin oliqomerləşmə reaksiyasının sürəti sirkonium birləşməsinin tərkibində xelat əmələ gətirən liqandların miqdarının artması ilə yüksəlir. Reaksiyanın əsas məhsulu 2:1 nisbətində buten və heksendən ibarət olmuşdur (95 %). O_{X4}Zr iştirakında Al/Zr =83 mol nisbətində, 80 °C-də və 10 atm etilenin təzyiqində katalizatorun aktivliyi 1375 q oliqomer / q Zr s⁻¹ təşkil etmişdir.

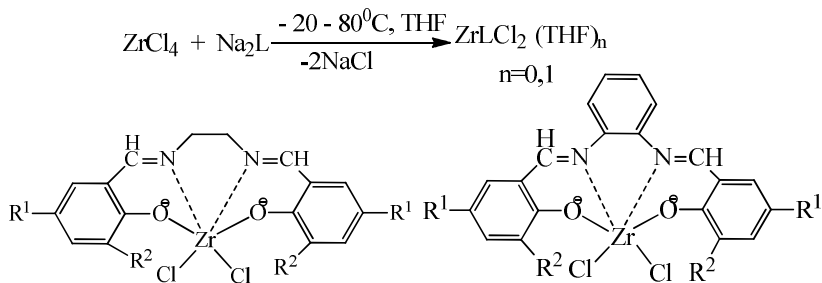
3.2. Sirkonium salen və salfen kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi

Keçid metalların müxtəlif N,O-bidentat və ya N₂O₂-tetradentatlı salen tipli liqandlarla qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn

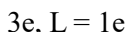
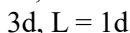
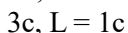
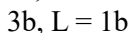
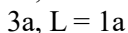
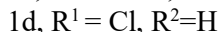
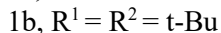
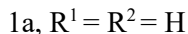
komplekslər nisbətən asan alınma, stabillik, o cümlədən liqandlarda əvəzedici növünü dəyişməklə mərkəzi metal ətrafında elektron sıxlığının tənzimlənməsinin mümkün olması kimi bir sıra üstünlüklərə malikdirlər. Bütün bunlar bu tip komplekslərin etilenin yüksək molekul kütləli olefinlərə oliqomerləşməsi üçün effektiv katalizator prekursorları olduğunu sübut etmişdir.

Salen və salfen tipli N, O atomları saxlayan liqandların həm elektron və sterik xassələrinin, həm də həndəsi koordinasiyanın etilenin oliqomerləşmə prosesinə təsirini müəyyən etmək üçün Çin tədqiqatçıları tərəfindən $ZrCl_4$ –ün bu liqandların Na duzları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasından ümumi formulu $LZrCl_2$ olan sirkonium kompleksləri sintez edilmişdir [16-18]. Bu birləşmələrin birgə katalizator kimi DEAX ilə kombinasiyasından alınmış katalitik kompleks sistemlərin katalitik xüsusiyyətləri etilenin oliqomerləşməsi prosesində öyrənilmişdir.

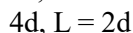
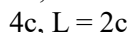
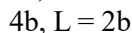
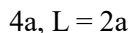
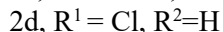
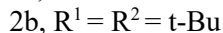
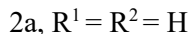
1H NMR spektral analiz əsasında müəyyən edilmişdir ki, etilenin oliqomerləşməsi prosesində salen və salfendən (Na_2L^{1a} və Na_2L^{2a}) istifadə edildikdə THF – da solvatlaşmış, 7 koordinasiyalı mərkəzləri olan 3a və 4b sirkonium kompleksləri əmələ gəlir. Sirkonium kompleksini almaq üçün üçlübutil qrupları olan Na_2L^{1b} və Na_2L^{2b} istifadə etdikdə reaksiya nəticəsində THF – da solvatlaşmış 3b və 4b komplekslərindən əlavə solvatlaşmamış 6-kordinasiyalı metal mərkəzləri olan komplekslər də alınır. Solvatlaşmış komplekslər toluol mühitində qaynadıldıqda solvatlaşmamış 6-kordinasiyalı metal mərkəzli komplekslərə çevrilirlər.



Salen tipli liqandların alınması üçün istifadə olunmuş əvəzedicilər:



Salfen tipli liqandların alınması üçün istifadə olunmuş əvəzedicilər:



Müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş kompleksləri etilenin 135-180°C temperaturda, 1-1,8 MPa təzyiqində, toluol mühitində oliqomerləşməsi reaksiyasında yüksək katalitik aktivlik nümayiş etdirirlər. Salen tipli komplekslərin əsasında alınan katalitik sistemlərin salfen əsaslı komplekslərdən daha yüksək aktivliyə malik olması müəyyən edilmişdir. Salen tipli **3a*THF** sirkonium kompleksi və birgəkatalizator kimi DEAX iştirakında, Al/Zr=100 molyar nisbətində, 150°C reaksiya temperaturu və 1.4 MPa etilenin təzyiqində katalitik sistemin aktivliyi 2847 q oliqomer / q Zr s⁻¹ olduğu halda eyni şəraitdə salfen tipli **4a*THF** kompleksin iştirakında katalitik sistemin aktivliyi nisbətən az 2449 q oliqomer / q Zr s⁻¹ təşkil etmişdir. Amma hər iki tip liqandlar əsasında alınan oliqomer məhsulun tərkibində C₄-C₁₀ olefinlərə görə selektivlik 85-89% təşkil edir. Bu fraksiyada xətti olefinlərin miqdarı yüksək olub 89.2 – 91,5% təşkil edir. Müəlliflər tərəfindən komplekslərin (3-4) katalitik aktivliklərinə dəki fərq liqand strukturdakı üç uzlaşma faktoru ilə izah olunur: üçlü-butil qruplarının yaratdığı fəza çətinliyi; liqandların müxtəlif elektron xassələri və koordinasiya quruluşunda liqandların elastikliyi. Salisil tipli liqandlarda orto-vəziyyətində üçlü-butil qrupları tərəfindən metal mərkəzlərinin sterik bloklaşması Zr atomu

ilə etilenin π -elektronları arasında qarşılıqlı təsiri zəiflədir. Ona görə də, etilenin oliqomerləşməsində katalitik aktivlik nöqtəyi nəzərindən sərfəli olmayan, lakin aşağı molekul kütləli olefinlərə görə selektivlik üçün əlverişli şərait yaranır.

Etilenin oliqomerləşməsi prosesində yüksək katalitik aktivlik göstər salen tipli $3a^*$ THF/DEAX katalitik sistem iştirakında $Al/Zr=300$ molyar nisbətində, $135-180^{\circ}C$ reaksiya temperaturunda etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilərək müəyyən edilmişdir ki, katalitik sistem $Al/Zr=300$ molyar nisbətində və $150^{\circ}C$ reaksiya temperaturunda ən yüksək aktivliyə malik olur (15176 q oliqomer / q Zr s^{-1}). Bu zaman C_4-C_{10} olefinlər fraksiyasına görə selektivlik 89.3% , bu fraksiyada xətti quruluşlu α – olefinlərin miqdarı isə 94.9% təşkil edir.

Salen və salfen tipli sirkonium komplekslərində katalizatorun aktivliyinə və aşağı molekul XAO selektivliyinə müxtəlif əvəzedicilərin təsirini öyrənmək məqsədilə R' - nitro, xloro metoksi və s. əvəzediciləri olan bir sıra liqandlar sintez edilmiş və onlar əsasında sirkonium kompleksləri alınmışdır [17]. Müəyyən edilmişdir ki, metoksi əvəzedicilər saxlayan salen tipli liqandlar əsasında alınan sirkonium kompleksləri tərkibində xlor və nitro qruplar saxlayan analoqları ilə müqayisədə etilenin oliqomerləşməsi prosesində daha yüksək katalitik aktivlik göstərilir. $3c^*$ THF kompleksindən və DEAX ibarət katalitik sistemin iştirakında $Al/Zr=100$ molyar nisbətində, $150^{\circ}C$ reaksiya temperaturunda etilenin oliqomerləşmə məhsulunun tərkibində $C_4 -C_{10}$ olefinlər fraksiyasının çıxımı 86.2% , katalizatorun aktivliyi isə 10676 q oliqomer / q Zr s^{-1} təşkil edir. Nitro qrup əvəzedicisi olan salen tipli eyni liqand əsasında sintez edilmiş kompleksin ($3e^*$ THF) iştirakında alınmış katalizatorun aktivliyi isə 1969 q oliqomer / q Zr s^{-1} təşkil edir. Salen və salfen tipli liqandlar əsasında alınmış sirkonium kompleksləri iştirakında alınan məhsulun tərkibində bərk polimer olmur, C_{16} – dan yuxarı olefinlərin isə yalnız izinə rast gəlmək olur.

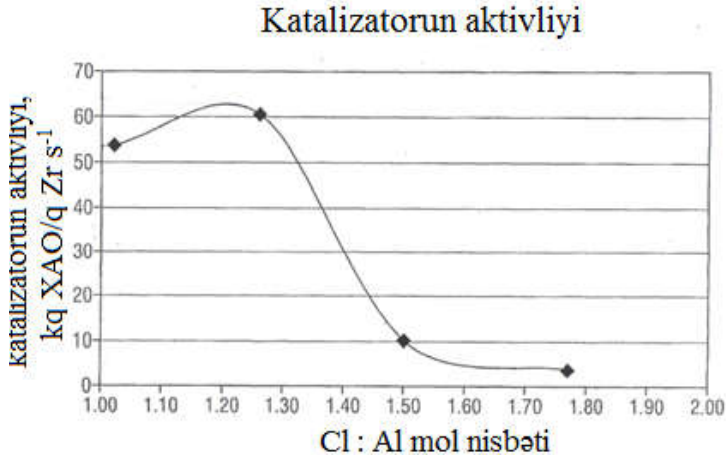
3.3. Sirkonium karboksilat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi

Etilenin oliqomerləşməsi prosesi sirkonium alkoksid, amid və asetilasetonat kompleksləri və birgəkatalizator kimi müxtəlif AÜB iştirakında öyrənilməkdən az sonra müəyyən edilmişdir ki, aşağı temperaturda üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olan və nisbətən asan əldə olunan sirkonium karboksilatlar yüksək aktivlik və selektivlik baxımından bu proses üçün effektiv ola bilər [19,20].

Ədəbiyyat mənbəyində [21] $Zr[OCO(izo)C_3H_7]_4$ və EASX – dən ibarət katalitik sistemin iştirakında etilenin yüksək α - olefinlərə oliqomerləşməsi prosesi geniş tədqiq edilmiş və alınmış nəticələr [19] icmal məqalədə öz əksini tapmışdır. Oliqomerləşmə prosesi üçün optimal şərait olaraq 353 K reaksiya temperaturu, 2-3 MPa etilen təzyiqi, $Al/Zr=17$ molyar nisbəti və Zr qatılılığı 0,6-0,8 mmol/l müəyyən edilmişdir. Həmçinin aparılan digər tədqiqatda [22,23] ümumi formulu $ZrCl_mX_n$, burada $m+n=4.0 \leq m \leq 2$ olan C_4 -dən C_9 -a qədər müxtəlif karbon turşuları əsasında sintez olunmuş sirkonium karboksilatlar və birgəkatalizator kimi DEAX, EASX, EADX istifadə etməklə etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq olunmuşdur. Aparılmış tədqiqatlardan məlum olduğu kimi EASX iştirakında sirkonium karboksilatlar yüksək aktivliyə malik olurlar. Məhz buna görə EASX - ə müxtəlif molyar nisbətlərdə $AlCl_3$ əlavə etməklə katalizatorun aktivliyi öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, $n - nin$ qiymətinin dəyişməsi həm oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanmasına, həm də katalizatorun aktivliyinə təsir edir. Alınmış nəticələr şəkildə təsvir olunmuşdur (şəkil 3.7). Şəkildən görüldüyü kimi $Cl/Al=1,5$ nisbətində katalizatorun aktivliyi 10 kq olefin/q Zr təşkil edir. Katalizatorun tərkibində Cl / Al nisbətinin 1,26 – ya qədər azaldıqda katalizatorun aktivliyi maksimuma çatır (təqribən 63 kq olefin/1 q Zr). Bu nisbətə sonrakı azaldılması ($Cl/Al=1.20$) katalizatorun aktivliyinin 54 q oliqomer / q Zr s^{-1} kimi azalmasına gətirib çıxarır.

K.e.d. Xanmətov Ə.Ə. və başqaları [24,25] tərəfindən xətti α -olefinlərin alınması prosesində sirkonium karboksilatlardan və

EASX ibarət kompleks katalitik sistemlərdən etilenin oliqomerləşməsi prosesində edilərək müxtəlif modifikatorların oliqomer



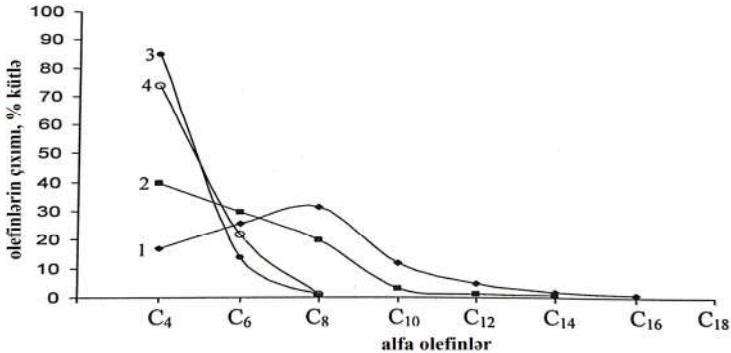
Şəkil 3.7. Sirkonium karboksilatlar iştirakında Cl/Al nisbətinin katalizatorun aktivliyinə təsiri.

məhsulun molekül kütlə paylanmasına və katalizatorun aktivliyinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, katalitik sistemə elektrodonor modifikatorlar (M) kimi sadə efirlərin ((C₂H₅)₂O, (iC₅H₁₁)₂O, (C₆H₅)₂O) və s. əlavə olunması alınan oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanmasını Şultz-Flori paylanmasından Puaşson paylanmasına gətirib çıxarır. Etilenin oliqomerləşmə prosesi Zr[(CH₃)₂CHCOO]₃Cl + EASX + (C₂H₅)₂O kompleks katalitik sistemin iştirakında Zr:Al:M=1:20:2 mol nisbətində, 80⁰C reaksiya temperaturunda, 4 MPa etilenin təzyiqində aparıldıqda alınan oliqomer məhsulda C₈-C₁₈ fraksiyasının çıxımı 75% təşkil etmişdir.

Etilenin oliqomerləşməsi prosesində XAO C₄-C₈, C₆-C₁₀ və C₈-C₁₈ fraksiyalarına görə selektivlik göstərən, nisbətən asan alınan, havaya və nəmişliyə qarşı davamlı olan sirkonil karboksilatlar akad. Y.H.Məmmədəliyev adına NKPI əməkdaşları, k.e.d. Ə.Ə.Xanmətov və b. tərəfindən ətraflı tədqiq edilmişdir [11,26-

28]. Etilenin oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunan sirkonil karboksilatların alınan oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanması və katalizatorun aktivliyinə təsiri öyrənilmişdir (cədvəl 3.5). Cədvəldən görüldüyü kimi oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanması sirkonium karboksilatlarda olduğu kimi Şultz-Flori paylanma tipində olur və oliqomer məhsul əsasən C₄-C₃₀ fraksiyasından ibarət olur. Müəyyən edilmişdir ki, karbon turşularında karbon zəncirinin uzunluğu dəyişdikcə katalizatorun aktivliyi də dəyişir. Sintez olunan və cədvəldə əks olunmuş sirkonil karboksilatlardan qısa zəncirli karbon turşusu əsasında (izoyağ turşusu) sintez olunmuş ZrO[(CH₃)₂CHCOO]₂ və EASX ibarət katalitik sistem göstərilən şəraitdə ən yüksək katalitik aktivlik (9450 q oliqomer/q Zr s⁻¹) göstərmişdir.

Sirkonil karboksilatların etilenin oliqomerləşməsi prosesində, nisbətən yüksək katalitik aktivlik göstərən ZrO[(CH₃)₂CHCOO]₂ və EASX ibarət katalitik sistem iştirakında alınan məhsulun MKP və katalizatorun aktivliyinə müxtəlif elektrodonor tipli modifikatorların təsiri araşdırılmışdır. Alınmış nəticələr ümümləşdirilmiş və cədvəl 3.6 və şəkil 3.8, 3.9 – da verilmişdir.



Şəkil 3.8. ZrO[(CH₃)₂CHCOO]₂ + EASX + M katalitik sistem iştirakında alınan oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanması (modifikator: 1 – kəhrəba turşusunun dimetil efiri, 2 – malein turşusunun dietil efiri, 3 və 4 – ion mayeləri).

Cədvəl 3.5.

Sirkonil karboksilat əsəş katalitik sistemlərdə katalizatorun aktivliyinə və oliqomer məhsulun paylanması $ZrO(RCOO)_2$ prekursorun tərkibinin təsiri (şərait: birgəkatalizator – EASX, Al/Zr=20, sirkonium qatılığı - 2 mmol/l, reaksiya müddəti – 1 saat)

Katalizator	T, °C	P, MPa	Aktivlik q məhsul / q Zr s ⁻¹	Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə						
				C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₄ -C ₈	C ₆ -C ₁₀	C ₂₀₊
ZrO[(CH ₃) ₂ CHCOO] ₂	90	4	9450	20.2	17.3	15.6	12.8	45.7	52.2	10.2
ZrO[CH ₃ (CH ₂) ₂ COO] ₂	80	3	7538	22.0	18.4	15.0	12.2	45.6	49.1	10.5
ZrO[CH ₃ (CH ₂) ₄ COO] ₂	90	4	5840	18.4	15.8	14.4	12.5	42.7	53.2	12.0
ZrO[CH ₃ (CH ₂) ₄ COO] ₂	80	3	4463	23.2	16.5	14.8	12.4	43.7	49.6	10.7
ZrO[CH ₃ (CH ₂) ₈ COO] ₂	80	3	3218	21.7	19.0	16.2	13.0	48.2	51.4	7.9

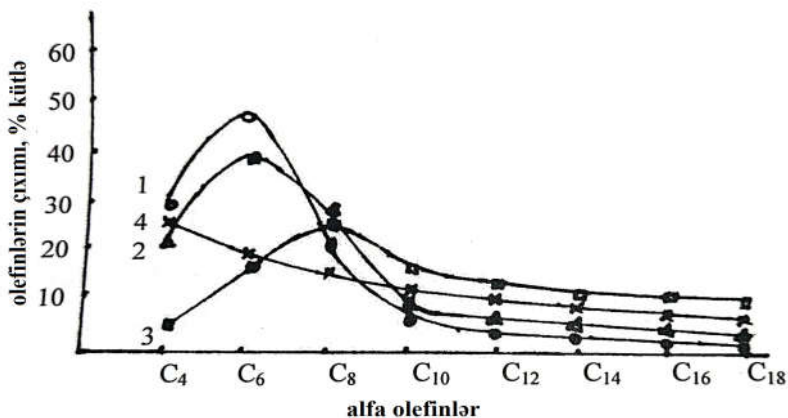
Cədvəl 3.6.

ZrO[(CH₃)₂CHCOO]₂ və EASX ibarət katalitik sistem iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesinə müxtəlif modifikatorların təsiri (aktivlik, q məhsul/q Zr s⁻¹)

Modifikator (M)	Zr:Al:M mol nisbəti	T, °C	P, MPa	Oliqomer məhsuun tərkibi, % kütlə							Aktivlik
				C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ +		
-	1:20	90	4	20.2	17.3	15.6	12.8	45.7	34.1	9450	
(i-C ₅ H ₁₁) ₂ O	1:20:2	80	4	7.2	19.3	28.4	14.8	62.5	30.3	7690	
(i-C ₅ H ₁₁) ₂ O	1:20:2	90	4	4.3	18.7	28.3	14.8	61.8	33.9	8584	
C ₆ H ₅ -C(=O)OCH ₃	1:20:1	80	4.5	20.2	40.4	27.6	5.2	73.2	6.6	3840	
C ₆ H ₅ -C(=O)OC ₂ H ₅	1:20:1	80	3	22.7	44.2	23.2	4.5	71.9	5.4	2660	
C ₆ H ₅ -C(=O)OCH ₃	1:30:1	80	3	26.7	48.6	19.3	3.2	73.2	2.2	2115	
C ₆ H ₅ -C(=O)OC ₂ H ₅	1:20:2	80	3	16.5	36.8	26.6	13.0	78.7	13.2	1812	
C ₆ H ₅ -C(=O)OCH ₃	1:20:1	60	2.5	29.0	47.0	19.4	4.0	70.1	0.6	1981	

Cədvəl 3.6 – nin davamı

Modifikator (M)	Zr:Al:M mol nisbəti	T, °C	P, MPa	Oliqomer məhsunun tərkibi, % kütlə						Aktivlik
				C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ +	
Kəhrəba turşusunun dietil efiri	1:20:1	80	3	17.5	26.7	32.3	12.5	71.5	11.0	1150
Malein turşusunun dietil efiri	1:20:1	80	3	39.6	29.8	19.5	3.8	53.1	7.3	1050
İon mayesi	1:20:1	80	3	85.7	13.6	0.7	-	14.3	-	1022
N-(salisiliden) anilin	1:20:1	80	3	30.3	13.5	7.8	6.4	27.7	42.0	1600
N-(salisiliden)-2',6'-diizopropil anilin	1:20:1	80	3	29.4	21.7	16.4	6.8	44.9	25.7	1238



Şəkil 3.9. Üç komponentli (ZrO[(CH₃)(CH₂)₄COO]₂ + EASX + Modifikator) katalitik sistem iştirakında oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanması (modifikator: 1 – benzoy turşusunun metil efiri, 2 – sirkə turşusunun etil efiri, 3 – diizoamil efiri, 4 – modifikatorsuz).

Göstərilmişdir ki, modifikator kimi sistemə sadə efirlərin əlavə edilməsi C₈-C₁₈ fraksiyasının çıxımının 52,2% - dən 72% qədər artmasına səbəb olur. Qeyd olunan katalitik sistemlərə modifikator kimi mürəkkəb efirlərin əlavə edilməsi isə C₄-C₈ fraksiyasının çıxımının 90% - dən çox artmasına gətirib çıxardır. Bu halda katalizatorun aktivliyi əlavə olunan sadə efirin növündən və sirkonkium/modifikator molyar nisbətindən asılı olaraq 25,94 kq oliqomer/ 1q Zr s⁻¹ – dan 5,63 kq oliqomer/1 q Zr s⁻¹ – a kimi azalır (cədvəl 3.6). Aparılmış geniş tədqiqatların nəticələrinə əsasən oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanmasına təsirinə görə istifadə edilmiş modifikatorlar 3 tipə bölünmüşdür:

✓ Birinci tip modifikatorlar yüksək kordinasion doymamışlığa malik katalitik mərkəzlərin yaranmasına kömək edir və oliqomerlərin aşağı fraksiyalarının (əsasən 1-C₄) əmələ gəlməsinin təmin edirlər. Bu qrupa əsasən ion mayeləri və monokarbon turşuların mürəkkəb efirləri daxildir.

✓ İkinci tip modifikatorlar katalitik mərkəzlərin tərkibində yarılabıl liqandlar əmələ gətirməyə qadirdirlər. Belə modifika-

torlar C₆-C₁₀ və daha yüksək fraksiyaların çıxımının artmasını təmin edir. Bu qrupa alifatik və aromatik spirtlərin sadə efirləri, THF və dikarbon turşuların diefirləri daxildir.

✓ Modifikatorların üçüncü tipi isə daha möhkəm xelat əmələ gətirmə qabiliyyəti ilə səciyyələnir. Belə modifikatora malik aktiv mərkəzlər metalın koordinasiya sferasında makromonomerin və polimerin əmələ gəlməsini katalizə edir. Alınan məhsulun MKP əyrisi polimodal olur ki, bu da oliqomerləşmə zamanı müxtəlif aktiv mərkəzlərin iştirakını göstərir. Modifikatorların bu tipinə əsas etibarilə iri həcmli karbohidrogen radikalları olan dikarbon turşularının efirləri və fenoksiimin birləşmələri daxildir.

Sirkonil karboksilat əsaslı katalitik sistemləri elektronodonor liqandlar (sadə efirlər) ilə modifikasiya etdikdə efinin oksigen atomunun bölünməmiş elektron cütü ilə sirkonium ionun boş orbitalının örtülməsi hesabına aralıq mərkəzdə metalın müsbət yükü azalır. Bunun nəticəsində aralıq kompleksdə metal ionunun β –H ilə qarşılıqlı təsiri zəifliyinir. Bu zaman etilenin yeni molekulunun Zr – R rabitəsinə daxil olma ehtimalı yüksəlir. Bu isə etilenin oliqomerləşmə məhsulunun molekul kütləsinin yüksəlməsinə gətirib çıxardır.

Fərdi karbon turşularından başqa sintetik yağ turşu fraksiyası əsasında alınmış ZrO(OCOR)₂ (C₅-C₁₁) sirkonil karboksilatlar, birgəkatalizator – DEAX və modifikator kimi CCl₄ – dən ibarət üç komponentli katalitik sistem iştirakında CCl₄/ZrO(OCOR)₂ = 0.3-1.25 və DEAX/ ZrO(OCOR)₂=(10-20):1 molyar nisbətlərində, 50-100⁰C reaksiya temperaturunda etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilərək göstərilmişdir ki, CCl₄ modifikator kimi CCl₄/Zr=0,6 molyar nisbətində əlavə edildikdə alınan məhsulun tərkibində polimer fraksiyasının miqdarı azalaraq 0.01% təşkil edir [29]. Bu halda katalizatorun aktivliyi 488 q oliqomer / q Zr s⁻¹ təşkil edir (cədvəl 3.8 №1). Katalitik sistemdə modifikatorun miqdarının CCl₄/Zr=0,6÷2,5 mol nisbətində kimi artırılması katalizatorun aktivliyinə təsir etmir. Bu nisbətin sonrakı artımı isə katalizatorun aktivliyinin azalmasına səbəb olur. ZrO(OCOR)₂ – DEAX – CCl₄ üç komponentli katalitik sistemə modifikator kimi vinil asetat və sink stearat əlavə edilmiş və alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanması tətqiq olunmuş-

dur [30]. $\text{DEAX/ZrO(OCOR)}_2=15-20$, $\text{CCl}_4/\text{Zr}=1,5-2,5$ molyar nisbətində katalitik sistemə sink stearat/ $\text{Zr}=0,25\div 1,5$ və vinilasetat/ $\text{Zr}=2-4$ nisbətində əlavə edildikdə alınan oliqomer məhsul dar molekullu kütlə paylanmasına malik olub tərkibində heksenin miqdarı 36-41 %, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ fraksiyasının miqdarı isə 78,7-80,1% təşkil etmişdir (cədvəl 3.8 №2,3).

Sirkonil karboksilatların etilenin oliqomerləşməsi prosesində yüksək katalitik aktivlik göstərmələrinə baxmayaraq, proses zamanı müəyyən qədər bərk polimer alınır. Etilenin oliqomerləşməsi zamanı müəyyən miqdarda bərk polietilenin alınması həm XAO görə selektivliyin, həm də katalizatorun aktivliyinin azalması ilə nəticələnir. $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ və birgəkatalizator kimi EASX ibarət katalitik sistemə etilasetat, etilasetoasetat, etilbenzoat, tsiklopentilamin əlavə etməklə 80 °C reaksiya temperaturunda, 3 MPa təzyiqində etilenin oliqomerləşməsi prosesi həyata keçirilmişdir [31,32]. Alınan oliqomer məhsulun tərkibi əsasən $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ olefinlərdən ibarət olmaqla yanaşı az miqdarda bərk polimer də alınmışdır. Polimerin miqdarını azaltmaq məqsədilə eyni şəraitdə katalitik sistemə 0,5 mmol tiofen əlavə edildikdə alınan reaksiya məhsulunda polimer müşahidə olunmamışdır. Bu zaman alınan oliqomer məhsulun tərkibi 38,5 % C_4 , 46,2 % $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, 15,3 % $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ olefin fraksiyalarından ibarət olmuşdur (cədvəl 3.8 №4,5).

Alınan oliqomer məhsulun tərkibində polimerin miqdarını azaltmaq üçün katalitik sistemə müəyyən miqdarda su (su:keçid metal komponenti=(0.01-3):1) əlavə edilmişdir [33]. Göstərilmişdir ki, $\text{Zr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_4$ və EASX ibarət katalitik sistemin iştirakında, $\text{Al}/\text{Zr}=17,5$ mol nisbətində, 15 dəq müddətində, toluol mühitində, 3 MPa etilen təzyiqində, 70-80°C reaksiya temperaturunda, $\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}=0,44/1,32$ nisbətində alınmış oliqomer məhsul şəffaf rəngli maye olub tərkibində çox az miqdarda bərk polietilen müşahidə olunur. Katalitik sistemin tərkibində su/ Zr nisbəti 1.32 – yə qədər artırıldıqda isə alınan oliqomer məhsul tam şəffaf olub, tərkibində bərk polietilen olmur. Katalitik sistemə modifikator kimi suyun əlavə edilməsi həmçinin alınan oliqomer məhsulda $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ fraksiyasının selektivliyinin 61.8% qədər artmasına gətirib çıxardır (cədvəl 3.8

№7-8). Katalitik sistemin tərkibində su/Zr mol nisbətinin sonrakı artırılması katalizatorun aktivliyinin azalmasına səbəb olur. Bu tədqiqatlar zamanı əvvəllər Melnikov və əməkdaşları tərəfindən aparılmış tədqiqatlarda müşahidə edilmiş nəticələrlə uyğun nəticələr alınmışdır [21].

Ədəbiyyat mənbəyində [34] İzobutan və akril turşuları əsasında sintez olunmuş $Zr(RCOO)_4$ tərkibli katalizator iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi 80-120 °C temperaturda, 4-8 MPa etilen təzyiqində tədqiq olunmuşdur. Bu katalizator iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesində alınan oliqomer məhsulun tərkibində XAO – lərlə yanaşı yüksək molekullu polietilen də alınmışdır. Alınan polietilenin miqdarını azaltmaq üçün nitroksi alkil radikalları saxlayan 2,2,4,4 – tetrametil piperidin – 1 oksil istifadə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, nitroksil qrupu həm alınan oliqomer məhsulun selektivliyinə, həm də katalizatorun aktivliyinə müsbət təsir göstərir. Bu modifikator iştirakında alınan məhsulun tərkibində polimer məhsul olmur və C_{22} - C_{30} olefinlərin miqdarı azalaraq cəmi 0.8% təşkil etmişdir (cədvəl 3.8 №9,10).

Alınan oliqomer məhsulda polimerin miqdarını azaltmaq məqsədilə $Zr(i-C_3H_7COO)_4$ və DEAX ibarət katalitik sistemə DEAX/2 – pirrolidon=1 : (0.15÷0.25) və Zr/anizol=0.1÷10 molyar nisbətlərində əlavə etməklə etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir [35]. Göstərilmişdir ki, etilenin oliqomerləşməsi prosesi DEAX/2 – pirrolidon=1:0.15 və Zr/anizol= 1:0.75 molyar nisbətlərində aparıldıqda katalitik sistem ən yaxşı aktivlik göstərir (12294 q oliqomer / q Zr s⁻¹). DEAX/2 –pirrolidon nisbətinin 1:0.17 - ə kimi artırılması katalizatorun aktivliyinin 5575 q oliqomer / q Zr s⁻¹ kimi azalmasına səbəb olur. Bu zaman alınan oliqomer məhsulun tərkibində C_4 - C_8 olefin fraksiyasının selektivliyi artaraq 94.2% təşkil edir. Katalitik sistemə əlavə olunan DEAX/2 –pirrolidon nisbətinin sonrakı artımı (1:0.25) həm katalizatorun aktivliyinin, həm də C_4 - C_8 fraksiyasının selektivliyinin azalmasına gətirib çıxardır. Müəyyən edilmişdir ki, $Zr(i-C_3H_7COO)_4$ və DEAX ibarət katalitik sistemə tsiklik amid kimi ancaq 2 – pirrolidon əlavə edildikdə (DEAX/2 –pirrolidon molyar

nisbətində) alınan məhsulun tərkibində polimer olmur və katalizatorun aktivliyi $9597 \text{ q oliqomer} / \text{q Zr s}^{-1}$, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ və C_{20} +olefin fraksiyalarının miqdarı isə müvafiq olaraq 10.2 və 1.3% təşkil edir. Göründüyü kimi katalitik sistemə anizolun əlavə olunması alınan reaksiya məhsulunda polimerin miqdarı istisna olmaqla həm katalizatorun aktivliyinə, həm də məhsulun MKP təsir edir. Alınan oliqomer məhsulun MKP cədvəl cədvəl 3.8 №11-13 – də verilmişdir.

SABİC firmasının tədqiqatçıları tərəfindən izoayağ turşusu əsasında sintez olunmuş Zr(OCOR)_4 iştirakında alınan məhsulun tərkibində xətti quruluşlu α -olefinlərin miqdarını yüksəltmək məqsədilə katalitik sistemə birgəkatalizator kimi EASX ilə DEAX qarışığı əlavə olunmuşdur [36]. Etilenin oliqomerləşməsi prosesi 60, 70, 78°C temperaturlarda, $\text{Al/Zr}=35$ mol nisbətini sabit saxlamaqla, $\text{EASX:DEAX}=1:3$ nisbətində aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, EASX:DEAX qarışığının istifadə olunması həm katalizatorun aktivliyinin $7.5 \text{ kq oliqomer} / \text{q Zr s}^{-1}$ – dan $14.4 \text{ kq oliqomer} / \text{q Zr s}^{-1}$ – a kimi, həm də alınan məhsulda yuxarı fraksiyanın tərkibində XAO miqdarının 17% artmasına səbəb olur (cədvəl 3.8 №14,15).

Etilenin oliqomerləşməsi prosesi ZrCl_4 və sirkonil okso karboksilatlardan ibarət katalitik sistemlərə müxtəlif asetal və ketal əlavə etməklə birgəkatalizator kimi DEAX, EASX və onların müxtəlif mol nisbətlərdə qarışığında tədqiq edilmişdir [37]. Sirkonil okso karboksilatlardan ibarət katalitik sistemə asetal və ketal əlavə edilməsi alınan oliqomer məhsulda aşağı molekullu, xətti quruluşlu α – olefinlər $\text{C}_4\text{-C}_8$ fraksiyasının selektivliyinin artmasına, bərk polimerin miqdarının isə azalmasına gətirib çıxardır. Okso karboksilat kimi $[\text{Zr(OCOC}_7\text{H}_{15})_3]_2\text{O}$ istifadə etməklə, AÜB və ketal kimi müvafiq olaraq DEAX və dimetoksi-2,2- propan iştirakında, 75°C reaksiya temperaturunda, 6 MPa etilen təzyiqində oliqomerləşmədən alınan reaksiya məhsulunda $\text{C}_4\text{-C}_8$ 89.7%, polimerin miqdarı isə 0.2% təşkil etdiyi halda, eyni şəraitdə ketal əlavə olunmadan alınan məhsulda $\text{C}_4\text{-C}_8$ fraksi-

yasının miqdarı 70.3%, polimerin miqdarı isə 8.4% təşkil edir (cədvəl 3.8 №16,17). Həmçinin $ZrCl_4$ və birgəkatalizator kimi EASX ibarət katalitik sistemə modifikator kimi dimetoksi – 2,2 – oktan əlavə edildikdə alınan məhsulun tərkibində C_4 - C_8 olefinlərin miqdarı yüksək olur. $ZrCl_4$ və birgəkatalizator kimi DE-AX/EASX=2 molyar nisbətində, modifikator kimi diisopropoksimetan iştirakında aparılıqda C_4 - C_8 olefinlərə görə selektivlik artaraq 89%, sərf olunan etilenin miqdarı 69 q təşkil edir (cədvəl 3.8 №18,19). Daha sonralar müəlliflər tərəfindən 2,2 – di(etilheksiloksi)-propandan ibarət katalitik sistemə birgəkatalizator kimi EASX/TEA=6 əlavə edilməsi ilə katalizatorun aktivliyinin 6486 q oliqomer/q Zr s^{-1} – dan 101140 q oliqomer/q Zr s^{-1} – a kimi artması müəyyən edilmişdir (cədvəl 3.8 №20,21).

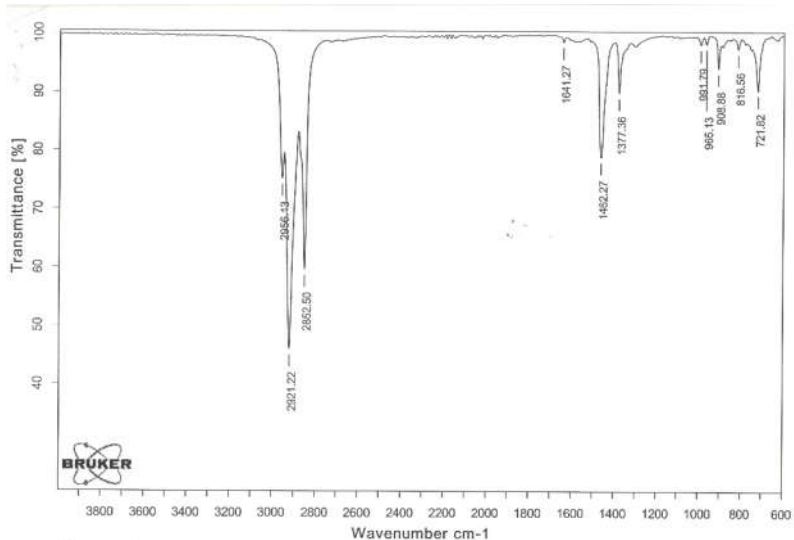
Sirkonil karboksilatların sintezi üçün alifatik karbon turşuları ilə yanaşı neft turşusunun 130-160, 160-180, 180-200⁰C-də 2-3 mm Hg sütunu təzyiqdə qaynayan fraksiyalarından istifadə olunmuşdur. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, neft turşusunun müxtəlif temperaturlarda qaynayan fraksiyaları əsasında sintez edilmiş sirkonil naftenatlar metalkompleks katalitik sistemin komponenti kimi alkilalüminium üzvi birləşmələri ilə qarşılıqlı təsirdən sonra etilenin oliqomerləşməsi prosesində yüksək katalitik aktivliyə malikdirlər [38-41]. Sintez olunmuş sirkonil naftenatlar iştirakında katalitik sistemlərə modifikator kimi neft turşusundan istifadə etməklə alınan katalitik sistem iştirakında etilenin oliqomerləşməsi tədqiq edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 3.7-də verilmişdir. Proses toluol mühitində 90⁰C reaksiya temperaturunda, birgə katalizator kimi EASX iştirakında aparılmışdır.

Neft turşusunun 160-180°C / 5 mm Hg.st. qaynayan fraksiyası əsasında alınmış sirkonil naftenat və modifikator kimi həmin turşu fraksiyasından istifadə etməklə alınan katalitik sistem iştirakında oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanması (Al/Zr=6 mol nisbəti, aktivlik – q oliqomer / q Zr s⁻¹).

M/Zr, mol	P _{C₂H₄} MPa	Aktivlik	Oliqomer məhsulun paylanması, %				
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀ -C ₁₈	C ₂₀₊
0:1	30	1538	16.8	24.5	25	19.2	13.8
0,5:1	30	1324	9	22.8	14.5	21.7	32
1:1	30	1100	4.2	26.05	18	20.4	52.4
1,5:1	25	952	3.5	7.5	13.2	18	57.8
2:1	40	930	6.9	7.2	16.0	18.6	51.3

Cədvəldən görüldüyü kimi etilenin oliqomerləşməsi proresi 2.5-4 MPa təzyiqdə, M/Zr=0.5÷2/1 mol nisbətində aparıldıqda katalizatorun aktivliyi 930-1538 q oliqomer/q Zr s⁻¹ təşkil edir. Neft turşusunun modifikator kimi istifadə olunması katalizatorun aktivliyinin 1538 q oliqomer/q Zr s⁻¹ – dan 930 q oliqomer/q Zr s⁻¹ – a kimi azalmasına səbəb olsa da sonda ikiqat rəhbət saxlayan makromonomer fraksiyasının çıxımı 13.8% - dən 57.8% - ə kimi artmasına gətirib çıxardır. Modifikator kimi neft turşusunun miqdarının 1.5/1 mol nisbətində kimi artırılması makromonomer fraksiyasının çıxımının artmasına səbəb olsada bu nisbətə sonrakı artımı makromonomer fraksiyasının çıxımının azalmasına səbəb olur (51.3%). Katalitik komponentlərin Al/Zr/M=6:1:1,5 mol nisbətlərində alınmış makromonomer fraksiyasının İQ spektri şəkil 3.10-da verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi alınan fraksiyanın tərkibində 908 sm⁻¹, 991 sm⁻¹ dalğa uzunluğunda vinil qrupunun deformasiya rəqslərinə və 1641 sm⁻¹ valent rəqslərinə uyğun udulma zolaqları müşahidə olunur. Bundan başqa spektrdə nisbətən aşağı intensivlikdə daxi-

li ikiqat rabitənin deformasiya rəqslərinə uyğun udulma zolaqları da mövcüddür (956 sm^{-1}). Göründüyü kimi bu fraksiyanın tərkibində reaksiyaya qabil vinil qrupunun olması onların növbəti mərhələdə funksionallaşdırmasına imkan verir.



Şəkil 3.10. Makromonomer fraksiyanın İQ spektri.

Cədvəl 3.8.

Sirkonil və sirkonium karboksilatlar iştirakında etilenin oliqomerləşməsi proseslərində alınan məhsulda polimerin miqdarının azaltmaq məqsədilə aparılan tədqiqatlar

Nö	Katalitik sistemin tərkibi	Reaksiya şəraiti	Aktivlik	Olefinlərin molekül kütlə paylanması, %	Polimer %
1	ZrO(OCOR) ₂ /DEAX/CCl ₄	Toluol, Al/Zr=20, CCl ₄ /Zr=0.6, 700C, 0.8MPa, 2 saat,	488	C ₄ =18.8, C ₆ =15.09, C ₈ =18.28, C ₁₀ =24.2, C ₁₂ =15.6, C ₁₄ =9.2, C ₁₆ =3.9	-
2	ZrO(OCOR) ₂ /DEAX/CCl ₄ / CH ₃ CO ₂ CH=CH ₂	Toluol, Al/Zr=20, CCl ₄ /Zr=2.5, C ₄ H ₆ O ₂ /Zr = 4, 70 ⁰ C, 0.8 MPa, 2 saat,	20.8 q C ₂ H ₄	C ₄ -C ₈ = 78,7, C ₁₀ -C ₁₈ =21.3	-
3	ZrO(OCOR) ₂ /DEAX/CCl ₄ / stearat sink	Toluol, Al/Zr=15, CCl ₄ /Zr=1.5, stearat sink/Zr = 1.5, 70 ⁰ C, 0.8 MPa, 2 saat,	-	C ₄ =14, C ₆ =41.2, C ₈ =24.9, (C ₄ -C ₈ =80.1) C ₁₀ =11.6, C ₁₂ =5.2, C ₁₄ =1.8, C ₁₆ =0.9, C ₁₈ =0.3	-
4	Zr(i-C ₃ H ₇ COO) ₄ /EASX/ etilasetat	Toluol, Al/Zr=17.5, 80 ⁰ C, 3 MPa, 1 saat,	10921	C ₄ =38.2, C ₆ -C ₁₀ =40, C ₁₂ -C ₁₈ =19.6, C ₂₀₊ =2.2	-

Cədvəl 3.8-in davamı

Nö	Katalitik sistemin tərkibi	Reaksiya şəraiti	Aktivlik	Olefinlərin molekül kütlə paylanması, %	Polimer %
5	Zr(i-C ₃ H ₇ COO) ₄ /EASX/ etil asetoasetat/tiofen	Toluol, Al/Zr=17.5, 70°C, 3 MPa, 1 saat,	9473	C ₄ =38.5, C ₆ -C ₁₀ =46.2, C ₁₂ -C ₁₈ =15.3	-
6	Zr(i-C ₃ H ₇ COO) ₄ /EASX	Toluol, Al/Zr=35, 80°C, 3 MPa, 1 saat,	9442	C ₄ =35.1, C ₆ -C ₁₀ =45.8, C ₁₂ -C ₁₈ =17.4, C ₂₀₊ =1.7	Xeyli miqdarda polimer alınır
7	Zr(i-C ₃ H ₇ COO) ₄ /EASX/su	Toluol, Al/Zr=17.5, 80°C, 3 MPa, 1 saat, (Su:Zr= 0.44)	8465	C ₄ =19.3, C ₆ -C ₁₀ =61.8, C ₁₂ -C ₁₈ =16.8, C ₂₀₊ =2.1	az miq- darda polimer
8	Zr(i-C ₃ H ₇ COO) ₄ /EASX/su	Toluol, Al/Zr=17.5, 80°C, 3 MPa, 1 saat, (Su:Zr= 1.32)	7105	C ₄ =26.3, C ₆ -C ₁₀ =58, C ₁₂ -C ₁₈ =14.2, C ₂₀₊ =1.5	yoxdur
9	Zr((CH ₃) ₂ CHCOO) ₄ /EASX	Toluol, Al/Zr=17.5, 80°C, 2MPa, 1 saat,	4730	C ₄ -C ₈ =45.77, C ₁₀ -C ₂₀ =45.5, C ₂₂ -C ₃₀ =8.7	0.03

Cədvəl 3.8-in davamı

Nö	Katalitik sistemin tərkibi	Reaksiya şəraiti	Aktivlik	Olefinlərin molekül kütlə paylanması, %	Polimer %
10	Zr(CH ₂ =CH(CH ₃)OCO) ₂ Cl ₂ / EASX/EAO/2,2,6,6 – tetrametilpiperidin – 1 oksil	Toluol, Al/Zr=1178, N/Zr=0.079, 80°C, 2 MPa, 1 saat,	23700	C ₄ -C ₈ = 61.4, C ₁₀ -C ₂₀ =37.8, C ₂₂ -C ₃₀ =0.8	yoxdur
11	Zr(i-C ₃ H ₇ COO) ₄ /DEAX/ anizol/2 – pirrolidon	Toluol, Al/Zr=20, anizol/Zr=0.75, 2 – pirrolidon/ DEAX=0.15, 70°C, 3 MPa, 1 saat,	12294	C ₄ = 34.1, C ₆ =40.3, C ₈ =13.5, C ₁₀ =6, C ₁₂₋₁₈ =6, C ₂₀₊ = 0.1	yoxdur
12	Zr(i-C ₃ H ₇ COO) ₄ /DEAX/ anizol/2 – pirrolidon	Toluol, Al/Zr=20, anizol/Zr=0.75, 2 – pirrolidon/ DEAX=0.25, 70°C, 30 bar, 1 saat,	5575	C ₄ =36, C ₆ =48.2, C ₈ =10.3, C ₁₀ =3, C ₁₂₋₁₈ =2.4, C ₂₀₊ = 0.1	yoxdur

Cədvəl 3.8-in davamı

Nö	Katalitik sistemin tərkibi	Reaksiya şəraiti	Aktivlik	Olefinlərin molekül kütlə paylanması, %	Polimer %
13	Zr(<i>i</i> -C ₃ H ₇ COO) ₄ /DEAX/ 2 – pirrolidon	Toluol, Al/Zr=20, 2 – pirrolidon/ DEAX=0.15, 70°C, 3 MPa, 1 saat,	9577	C ₄ =22, C ₆ =41.8, C ₈ =16.6, C ₁₀ =8.1, C ₁₂₋₁₈ =10.2, C ₂₀₊ = 1.3	yoxdur
14	Zr(<i>i</i> -C ₃ H ₇ COO) ₄ /EASX	Toluol, Al/Zr=35, birgəkatalizator – EASX, 78°C, 1 saat	7500	C ₄ =23.5 (1-C ₄ =98.24), C ₆ =22.3, (1-C ₆ =97.5) C ₈ =18.1, (1-C ₈ =95.1) C ₁₀ =11.7, (1-C ₁₀ =86.7) C ₁₂ =8.1, (1-C ₁₂ =79.5) C ₁₄ =5.9, (1-C ₁₄ =78.9) C ₁₆ =4, (1-C ₁₆ =78.7) C ₁₈ =2.5, (1-C ₁₈ =76.9) C ₂₀ =3.7, (1-C ₂₀ =44.8)	-

Cədvəl 3.8-in davamı

Nö	Katalitik sistemin tərkibi	Reaksiya şəraiti	Aktivlik	Olefinlərin molekül kütlə paylanması, %	Polymer %
15	Zr(i-C ₃ H ₇ COO) ₄ /EASX	Toluol, Al/Zr=35, EASC/DEAX= 1:3, 78°C, 1 saat	14400	C ₄ =24.5 (1-C ₄ =99.74), C ₆ =17.5, (1-C ₆ =98.45) C ₈ =18.1, (1-C ₈ =97.08) C ₁₀ =17.1, (1-C ₁₀ =93.2) C ₁₂ =9.3, (1-C ₁₂ =92.4) C ₁₄ =7.3, (1-C ₁₄ =88.0) C ₁₆ =5.5, (1-C ₁₆ =86.3) C ₁₈ =4.1, (1-C ₁₈ =83.6) C ₂₀ =3, (1-C ₂₀ =81.52)	-
16	2mmol [Zr(OCOC ₇ H ₁₅) ₃] ₂ O/ 2.4mmol DEAX	Heptan, 75°C, 6 MPa, 15 dəq	51 q oligoqmer	C ₄ =30.6, C ₆ =24.1, C ₈ =15.6, C ₁₀ =10.0, C ₁₂₊ =11.3	8.4
17	2mmol [Zr(OCOC ₇ H ₁₅) ₃] ₂ O/ 2.4mmol DEAX/ 2mmol dimetoksi-2,2- propan	Heptan, 75°C, 6 MPa, 2 saat	71 q oligoqmer	C ₄ =44.1, C ₆ =31.2, C ₈ =14.1, C ₁₀ =6.1, C ₁₂₊ =4.4	0.2
18	0.002mol ZrCl ₄ /EASX/ 0.004mol dimetoksi-2,2- oktan	Toluol, 95°C, 6 MPa, 3 saat	39.3 q oligoqmer	C ₄ =39.1, C ₆ =29.3, C ₈ =15.1, C ₁₀ =7.6, C ₁₂₊ =9.9	İzlər

Cədvəl 3.8-in davamı

Nö	Katalitik sistemin tərkibi	Reaksiya şəraiti	Aktivlik	Olefinlərin molekül kütlə paylanması, %	Polimer %
19	0.002mol ZrCl ₄ /EASX/ DEAX/0.004mol diisopropoksimetan	Toluol, 70°C, 6 MPa, 1 saat DEAX/EASX=2	69 q oligoimer	C ₄ =42.7, C ₆ =31.6, C ₈ =14.7, C ₁₀ =6.3, C ₁₂₊ =4.6	0.86
20	2mmol ZrCl ₄ /EASX/2,2 – 2mmol di(etil heksiloksi)-propan	Toluol, 70°C, 6 MPa, 1 saat	6486	C ₄ =25.5, C ₆ =24.1, C ₈ =17.7, C ₁₀ =13, C ₁₂₊ =19.7	İzlər
21	2mmol ZrCl ₄ /EASX/TEA 2,2 – 2mmol di(etil heksiloksi)-propan	Toluol, 90°C, 2 MPa, 1 saat EASX/TEA=6	10140	C ₄ =25.2, C ₆ =22.6, C ₈ =16.9, C ₁₀ =12.9, C ₁₂₊ =22.4	İzlər

Məlum olduğu kimi sirkonium karboksilatların ənənəvi sintezi - sirkonium tetraxloridin karbon turşularında və ya onların məhlullarında uzun müddət qaynadılması zamanı çox enerji sərf etməklə aparılır [42]. Müəlliflər tərəfindən keçid metalların karboksilatlarının sintez prosesində məlum, birbaşa, yumşaq və ekoloji cəhətdən təhlükəsiz elektrokimyəvi üsullardan istifadə olunmuş və asetat, kapril, laurin turşuları əsasında sirkonium karboksilatların sintezi həyata keçirilmişdir [43]]. Bu karbon turşularının seçimi onların XAO – in sintezinin mühüm sənaye prosesi olan “Alpha-Sablin”də [44] ilkin katalizator komponenti kimi istifadə olunmasına əsaslanırdı. Elektrokimyəvi yolla sintez olunmuş birləşmələrin analizi zamanı müəyyən edilmişdir ki, bu üsulla qeyri stoikiometrik bidentant koordinasiyalı sirkonium karboksilatlar ($[Zr(\text{asetat})_x]$, $[Zr(\text{oktan})_x]$, $[Zr(\text{laurin})_x]$) ($3 < x < 4$) alınır. İstifadə olunan turşuların həll olması nə qədər yaxşı olarsa üsulun effektivliyi daha yaxşı olur. Belə ki, sirkonium asetat və oktan karboksilatlar üçün məsuldarlıq 0.11-0.13 q/saat olmuşdur. Elektrokimyəvi üsulla sintez olunmuş sirkonium karboksilatlar AÜB aktivləşdirildikdən sonra etilenin oliqomerləşməsi prosesində sınaqdan keçirilmiş və məlum sirkonium karboksilatlarda olduğu kimi katalizatorun aktivliyi Al/Zr mol nisbətindən və AÜB növündən asılı olduğu qeyd olunmuşdur. Birgə katalizator kimi EASX istifadə olunduqda ($Al/Zr = 20$, $T = 80$ °C; $P_{et} = 2$ MPa, $\tau = 60$ dəq) katalizatorun məhsuldarlığı $(7.6-9.9) \times 10^3$ mol $C_2H_4 \cdot mol Zr^{-1} \cdot s^{-1}$, XAO görə selektivlik 78-85% və C_4-C_{10} fraksiyasının miqdarı 72-89 % kütlə təşkil etmişdir.

3.4. Sirkonium β – diketonat və aminoketonat katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi

Akademik A.H.Əzizov və k.e.d. Ə.Ə.Xanmətov tərəfindən sirkonium β -diketonatlar əsasında yüksək katalitik aktivliyə və C_4-C_{10} xətti α -olefinlərə görə yüksək selektivliyə malik katalitik sistemlər işlənib hazırlanmışdır [45-48]. Müəyyən edilmişdir ki,

ümumi formulu ZrA_nCl_{4-n} , burada A – asetilaseton, benzoilaseton, dibenzoilmetan, triflüorasetilaseton, heksaflüorasetilaseton, $n=2,3$ olan və DEAX ibarət katalitik sistemlər iştirakında etilenin $30-80^{\circ}C$ temperatur intervalında, $Al/Zr=(50-100):1$ mol nisbətində, 2-5 MPa təzyiqdə reaksiyaya daxil olan etilenə görə 92 – 98 % çıxımla C_4-C_{10} olefin fraksiyası almaq mümkündür. Alınmış reaksiya məhsulunun tərkibində dimer fraksiyanın miqdarı 70-75 % və bu fraksiyada buten – 1 miqdarı 99 – 100 % təşkil edir. Sirkoniumun diketonat komplekslərinin tərkibindəki liqandların elektronodonor və akseptor xassələrinin katalizatorun aktivliyinə və etilenin oliqomer məhsulunun MKP təsirini öyrənmək məqsədilə sirkoniumun bir sıra müxtəlif elektrodonor – akseptor xassəli diketonat birləşmələri sintez edilmiş və onların iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi öyrənilmişdir [49]. Göstərilmişdir ki, katalitik sistemin sirkonium birləşməsinin tərkibində olan β – diketonat liqandın elektronakseptor qabiliyyətinin artması katalitik sistemin aktivliyinin yüksəlməsinə və həm də oliqomer məhsulun tərkibində buten – 1 miqdarının artmasına səbəb olur. $Zr(AsAs)_3Cl$ və DEAX-dən ibarət olan katalitik sistemin iştirakında, $70^{\circ}C$ – də, etilenin 4,0 MPa təzyiqində, toluol mühitində katalizatorun məhsuldarlığı $3486,6 \text{ q/q Zr s}^{-1}$ olduğu halda $Zr(\text{triflüorAsAs})_3Cl$ və $Zr(\text{heksaflüorAsAs})_4$ əsasında katalitik sistemlərin aktivlikləri müvafiq olaraq $11419,1 \text{ q/q Zr s}^{-1}$ və $14311,2 \text{ q/q Zr s}^{-1}$, alınan oliqomer məhsulun tərkibində etilenin dimeri – buten -1 – in miqdarı 70-73 % təşkil etmişdir (cədvəl 3.9). Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, asetilaseton < benzoilaseton < dibenzoilaseton < triflüoroasetilaseton < heksaflüoroasetilaseton β - diketonat liqand sırasında liqandın elektronakseptor qabiliyyəti artıqca katalizatorun aktivliyi və reaksiya məhsulunda C_4 fraksiyasının miqdarı artmış olur. Bunu metallinium – ion mərkəzlərində yüklərin paylanmasına müxtəlif elektronakseptor xassəli liqandın yerləşmə vəziyyətinə β – H atomunun metala ötürülmə sürətinin təsiri ilə izah etmək olar.

$Zr(DBM)_3Cl$ (DBM - dibenzoilmetan) və DEAX ibarət olan katalitik sistemin iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesinin

kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Reaksiya sürətinə müxtəlif amillərin təsiri tədqiq edilmişdir [50]. Göstərilmişdir ki, $Zr(DBM)_3Cl$ + DEAX katalitik sistemin iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesinin sürəti etilenin reaksiya mühitində təzyiqindən, katalizatorun qatılığından və katalizator komponentlərinin mol nisbətindən asılıdır. Müxtəlif temperaturlarda reaksiya sürətləri müəyyən edilmiş və onlara uyğun sürət sabitləri hesablanmışdır. Sürət sabitinin temperaturdan asılılıq qrafiki onun Arrenius qanununa tabe olduğunu göstərir (cədvəl 3.9).

Aparılan digər tədqiqatlarda β -diketonat əsaslı $(AsAs)_2ZrCl_2$ + DEAX ibarət katalitik sistem iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir [11,51]. Müəyyən edilmişdir ki, bu katalitik sistem iştirakında alınan oliqmer məhsulda C_4 - C_8 fraksiyasının çıxımı təqribən 50%, katalizatorun aktivliyi isə 987 q oliqomer/ q $Zr s^{-1}$ təşkil edir. Reaksiya şəraitində $(AsAs)_2ZrCl_2$ daha güclü elektronoakseptor xassəli $(Hfod)_2ZrCl_2$ ($Hfod$ -6,6,7,7,8,8,8 – heptaflüoro - 2,2,- dimetil – 3,5 - oktandion) ilə əvəz olunduqda katalizatorun aktivliyi artaraq 12855 q oliqomer / q $Zr s^{-1}$ təşkil etmişdir.

β -diketonat sirkonium komplekslərində liqandın tərkibinin və Zr/Al mol nisbətinin katalizatorun aktivliyinə və oliqomer məhsulun paylanmasına təsiri (şərait: həlledici – toluol, birləşmə katalizator – DEAX, təzyiq 4 MPa)

Katalizator	Zr/Al mol nisbət	T, °C	Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə										Aktivlik q oliqomer / q Zr s ⁻¹
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂₊	C ₄ -C ₈	C ₄ -C ₁₀				
Zr(AsAs) ₄	1/40	50	44.1	26.0	14.86	7.61	7.42	84.96	92.57	1425.4			
Zr(AsAs) ₃ Cl	1/40	50	50.20	26.34	17.63	3.6	2.23	94.17	97.77	3179.8			
Zr(AsAs) ₂ Cl ₂	1/40	50	42.34	24.56	16.81	10.3	5.99	83.71	94.01	2302.6			
Zr(DBM) ₃ Cl	1/40	50	65.46	16.36	13.1	3.08	2.0	94.92	98.0	5482.5			
Zr(DBM) ₄	1/80	50	64.78	15.25	11.36	4.13	4.38	91.49	95.62	5268.1			
Zr(DBM) ₃ Cl	1/80	50	74.3	13.0	9.24	2.28	1.18	96.54	98.82	7675.4			
Zr(DBM) ₂ Cl ₂	1/80	50	66.94	15.74	10.35	3.78	3.19	93.01	96.81	5816.6			
Zr(AsAs) ₃ Cl	1/80	50	60.4	18.2	15.0	3.4	3.0	93.6	97.0	3015.3			
Zr(BAs) ₃ Cl	1/80	50	68.2	16.7	10.4	3.0	1.7	95.3	98.3	3491.5			
Zr(AsAs) ₃ Cl	1/80	70	52.65	26.78	14.51	3.73	2.33	93.94	97.67	3486.6			
Zr(DBM) ₃ Cl	1/80	70	72.61	14.08	9.57	2.33	1.48	96.26	98.52	10087.7			
Zr(triflüor-BAs) ₄	1/80	70	73.6	13.46	9.4	2.44	1.1	96.46	98.9	12661.4			
Zr(heksaflüorAsA) ₄	1/80	70	71.4	14.54	10.32	3.17	0.57	96.46	99.43	14311.2			

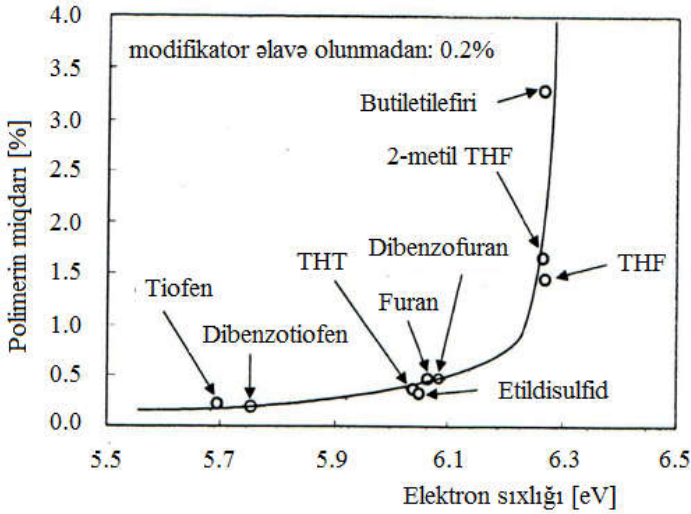
Asetilasetonat liqandlar ilə müqayisədə fenil radikalının həmçinin üçlü flüor və heksaflüorasetilasetonat liqandların daha yüksək π - akseptor qabiliyyəti sirkonium atomunda elektron sıxlığının azalmasına və bu da öz növbəsində mərkəzi atom ilə monomerin yəni etilenin π -elektronları arasındakı qarşılıqlı əlaqənin artmasına gətirib çıxarır. Başqa sözlə, β -diketonat liqandlarının modifikasiyası sirkonium mərkəzinin Lyuis turşuluğunun artması ilə nəticələnir. Sirkonium mərkəzinin Lyuis turşuluğunun artması metalla birləşmiş oliqomer zəncirindəki β -hidrogen atomunun ötürülmə sürətinin atmasına və bu da əsasən aşağı molekululu α -olefinlərin alınmasına gətirib çıxarır.

“Philips petroleum” şirkətinin əməkdaşları etilenin oliqomerləşməsi prosesini $Zr(AsAs)_2$, pırrol və TEA ibarət katalitik sistem iştirakında, komponentlərin 1:3:22 molyar nisbətində, 80⁰C reaksiya temperaturunda 3.8 MPa etilen təzyiqində tədqiq etmişlər [52]. Müəyyən edilmişdir ki, bu şəraitdə tsikloheksan mühitində maye məhsulun çıxımı 26.8%, bərk polietilenin çıxımı isə 73,2% təşkil edir.

Əbəbiyyat mənbəyində [53] 3 komponentli $ZrCl_4$ -TEA-EASX ibarət katalitik sistem iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir. Müxtəlif AÜB və əlavə olunan modifikatorların koordinasiya qarşılıqlı əlaqələri ²⁷Al NMR, ¹H NMR və 2D NMR vasitəsilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, birgəkatalizator kimi ilk əvvəl TEA əlavə olunanda katalitik sistem yüksək aktivlik göstərir. Tsikloheksan mühitində, 120⁰C reaksiya temperaturunda, 30 dəq müddətində, katalizatorun hazırlanma vaxtından asılı olaraq (aging time) aktivlik 8580 – 9410 q oliqomer / q $ZrCl_4$ s⁻¹ arasında dəyişir.

Sirkonium metalı ətrafında elektron sıxlığına nəzarət etmək məqsədilə müəlliflər tərəfindən müxtəlif elektron sıxlığına malik tiofen, tetrahidrotiofen (THT) və tetrahidrofuran (THF) kimi heteroatomlu birləşmələrin $ZrCl_4$ və TEA/EASX ibarət katalitik sistemə modifikator kimi təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, THF (İP; 10.26) < tiofen (IP; 9.54) < THT (IP; 8.79) sırasında ionlaşma potensialı (İP) azaldıqca heteroatomlu

birleşmənin $ZrCl_4$ koordinasiyası artır. İP nisbətən az olan THT və tiofenin koordinasiyası Zr metalında elektron sıxlığını artırır, nəticədə α – olefinlərin Zr – Et rabitəsinə daxil olması çətinləşir və alınan məhsulda XAO təmizliyi yüksəlmiş olur [54]. $ZrCl_4$ -TEA-EASX ibarət üç komponentli katalitik sistem iştirakında TEA/EASX=0.3 molyar nisbətində alınan məhsulda polimerin miqdarı 0.2-0.3% arasında dəyişir. Katalitik sistemin tərkibində TEA/EASX nisbətinin 0.5% kimi artırılması bərk polimerin miqdarının 3.2% qədər artmasına səbəb olur. Həmçinin əlavə olunan modifikatorların yaratdığı müxtəlif elektron sıxlığı alınan məhsulda polimerin miqdarına əsaslı şəkildə təsir göstərir. Bir çox heteroatomlu birləşmələrin elektron sıxlığı ilə alınan polimerin miqdarı arasındakı asılılıq öyrənilmiş və alınmış nəticələr şəkil 3.11 – də verilmişdir.



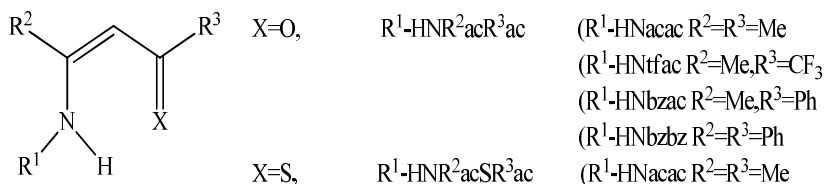
Şəkil 3.11. Heteroatomlu birləşmələrin elektron sıxlığından asılı olaraq polimer məhsulunun alınması (modifikator/AÜB=2/1 mol/mol).

Göründüyü kimi katalitik sistemə əlavə olunan modifikatorun yaratdığı elektron sıxlığı artdıqca alınan məhsulda polimerin miqdarı da artır.

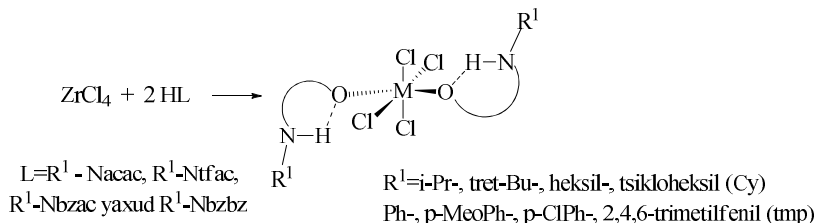
Tərkibi sirkonium/aluminiumdan ibarət katalitik sistemlər iştirakında etilenin xətti quruluşlu α – olefinlərə oliqomerləşməsi prosesində əldə olunmuş təcrübi nəticələr və proqram məlumatlarına əsaslanaraq prosesin kinetik modeli işlənib hazırlanmışdır [55]. İşlənib hazırlanmış bu model alınan məhsulda aşağı molekullu olefinlərin – C_4 - $C_8 \pm 5\%$, $C_{10} \pm 20\%$ xəta ilə qatılıqlarını təxmini müəyyən etməyə imkan vermişdir.

Aşağı molekullu olefinlərin selektiv alınması üçün SO_2 – dən istifadə etməklə, sirkonium tetraxlorid bis-dimetilsulfon ($ZrCl_4(Me_2SO_2)_2$), sirkonium tetraxlorid bis-difenilsulfon ($ZrCl_4(Ph_2SO_2)_2$), sirkonium tetraxlorid difenilsulfon ($[ZrCl_4(Ph_2SO_2)]_2$), sirkonium tetraxlorid dietilsulfon ($[ZrCl_4(Et_2SO_2)]_2$), sintez edilmiş və birgəkatalizator kimi DEAX istifadə etməklə, $80^{\circ}C$ reaksiya temperaturunda, 3MPa təzyiqdə etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmiş və bu zaman alınan oliqomer məhsulun əsasən C_4 - C_{10} olefinlərdən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir [56]. Göstərilmişdir ki, reaksiya şəraitindən və katalizatorun tərkibindən asılı olaraq bu fraksiyanın miqdarı 90,4-93,7% arasında dəyişir. Müəyyən edilmişdir ki, qeyd edilmiş şəraitdə $ZrCl_4$ iştirakında alınan məhsulun tərkibində C_{10} və ondan yüksək olefinlərin miqdarı 40% - dən yuxarı olur.

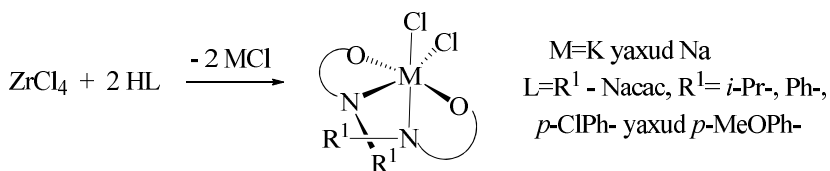
Etilenin aşağı molekullu xətti quruluşlu α -olefinlərə oliqomerləşməsinə nail olmaq məqsədilə yüksək Lyuis turşuluğuna malik metal mərkəzlərini almaq və onları stabilləşdirmək üçün əlverişli olan β -aminoketon və yaxud β -aminotioketon tipli xelat əmələ gətirən liqandlardan istifadə edilmişdir [57,58].



Aşağıdakı şəkillərdə «in situ» üsulu ilə alınmış bis β - aminoketon $ZrCl_4 \cdot 2HL$ adduktlarının və komplekslərinin ($ZrCl_2L_2$) sintezinin sxemləri verilmişdir (şəkil 3.12 və 3.13).



Şəkil 3.12. Sirkonium β – aminoketon adduktlarının sintezi



Şəkil 3.13. Bis – β – aminoketon sirkonium komplekslərinin sintezi

Müəyyən edilmişdir ki, «in situ» üsulu ilə $ZrCl_4$ və β-ketonun qarışığından alınmış $ZrCl_4 \cdot 2HL$ adduktundan və birgəkatalizator kimi EASX ibarət katalitik sistem iştirakında, Al:Zr=10:1 molyar nisbətində, 100⁰C temperaturda, 3.5 MPa təzyiqdə etilenin oliqomerləşmə məhsulu əsasən C₄-C₁₀ oliqomer fraksiyasından ibarətdir və bu fraksiyanın çıxımı 92,2% təşkil edir. Reaksiya məhsulunun tərkibində həmçinin yüksək molekullu birləşmələr (6,3%) və az miqdarda mum (1,5%) olur. Alınan məhsulun C₄-C₁₀ fraksiyasında α – olefinlərin miqdarı 96,9%, katalitik sistemin aktivliyi 2494 q məhsul / q Zr s⁻¹ təşkil edir. Katalitik sistemin tərkibində Al:Zr mol nisbətinin 20:1 – dək artırılması katalizatorun aktivliyinin 3532 q məhsul / q Zr s⁻¹ kimi artmasına səbəb olur. Lakin, bu zaman XAO C₄ – C₁₀ fraksiyasının miqdarı 87,1% - ə kimi azalır. Müəyyən edilmişdir ki, β - aminoketon li-

qandlarda müxtəlif əvəzedicilərdən istifadə olunması katalitik sistemin aktivliyinə və selektivliyinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Elektroakseptor qruplar (Ph, ClPh, MeOPh) katalitik sistemin aktivliyinin artmasına səbəb olur. Xüsusilə də, *p*-MeOPh əvəzedicili β-aminoketon tərkibli liqandlar iştirakında katalitik sistemin aktivliyi 9063 q məhsul / q Zr s⁻¹ təşkil edir. Amma bu şəraitdə C₄-C₁₀ fraksiyanın çıxımı azalaraq 79,4%-ə, bu fraksiyanın tərkibində α-olefinlərin miqdarı isə 98,4% -ə çatır.

Müəyyən edilmişdir ki, ZrCl₂L₂ komplekslərindən ibarət katalitik sistemlərin aktivliyi «in situ» üsulu ilə alınmış ZrCl₄*2HL bis liqand adduktının aktivliyindən xeyli yüksəkdir. Göstərilmişdir ki, (p-MeOPh-Nacac)₂ZrCl₂ katalitik sistemin aktivliyi 16744 q məhsul/q Zr s⁻¹ olduğu halda, ZrCl₄*2Ph-HNacac iştirakında isə aktivlik 5804 q məhsul / q Zr s⁻¹ təşkil etmişdir. Oliqomerləşmə prosesində (p-MeOPh-Nacac)₂ZrCl₂ katalizatorun yüksək aktivlik göstərməsinə baxmayaraq alınan məhsulun tərkibində C₄-C₁₀ oliqomer fraksiyasının çıxımı 46%-dək azalır, daha yüksək molekullu oliqomerlərin çıxımı artır. Belə güman edilir ki, bis-liqand komplekslərin müşahidə edilən yüksək aktivliyi metal mərkəzlərinin ətrafında liqand deprotonlaşması üçün daha əlverişli şərait yaradır. Deməli, liqandın deprotonlaşması olmadan, «in situ» üsulu ilə alınan katalizatorun yüksək katalitik aktivliyə malik olması mümkün deyil.

İxtirada etilenin oliqomerləşməsi prosesi sirkonium amid kompleksi (ZrCl₄*2{CH₃CON[CH₂CH(CH₃)₂]₂}) və müxtəlif AÜB iştirakında 80°C temperaturda, 3 MPa təzyiqdə tədqiq edilmişdir [59]. Aparılmış sistemli tədqiqatlar əsasında alınmış nəticələr cədvəl 3.10-da əks olunmuşdur. Tetraxlorobis-(N,N-diizobutilasetamid) sirkonium əsaslı kompleks sistem iştirakında aktivator kimi müxtəlif AÜB istifadəsi ilə müəyyən edilmişdir ki, XAO C₄-C₁₀ fraksiyalarının alınması üçün ən yaxşı katalitik aktivlik EASX iştirakında müşahidə olunur. Buna baxmayaraq olefinlərlə yanaşı qeyd olunan şəraitdə xeyli miqdarda polimer məhsul alınmışdır. Polimerin miqdarını azaltmaq məqsədilə

Cədvəl 3.10.

Tetraxlorobis(N,N-diizobutilasetamid) sirkonium əsaslı katalitik sistemlər (ZrCl₄*2{CH₃CON[CH₂CH(CH₃)₂]} iştirakında etilenin oliqomerləşməsi (şərait: etilasetat (EA), temperatur – 80°C, zaman - 1 saat, təyiq – 3 MPa).

№	AÜB	Al/Zr	EA	Katalizatorun aktivliyi, q XAO / q Zr s ⁻¹	XAO molekulların kütlə paylanması, % kütlə				α – olefinlər, % kütlə
					C ₄	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	C ₂₀₊	
1	EASX	17.5	-	3100	33.3	60.9	5.7	0.1	>95
2	TEA	17.5	0.125	2400	87.5	10.2	5.3	-	>97
3	MAO	17.5	0.125	1200	61.2	30.2	8.6	-	>95
4	DEAX	17.5	0.125	2800	38.5	57.1	4.4	0.1	>98
5	EASX	17.5	0.125	3400	38.7	54.8	6.4	0.1	>96
6	EASX	5	0.125	180	78.2	18.9	0.6	-	>68
7	EASX	35	0.125	2900	35.2	59.4	5.3	0.04	>96
8	EASX	100	0.125	320	35.1	58.9	5.9	-	>90
9	EASX	17.5	1	3100	35.1	61.8	3.0	0.1	>97
10	EASX	17.5	5	3200	33.6	62.4	6.1	0.2	>95
11	EASX	17.5	10	3000	37.2	59.2	3.9	0.1	>96

1 və 9 saylı təcrübələr zamanı olefinlərlə yanaşı müvafiq olaraq 40 və 100 mq polimer alınmışdır.

tədqiqatçılar tərəfindən katalitik sistemə modifikator kimi müxtəlif birləşmələr – etilasetat, THF, anizol, tiofen, isobutylamin əlavə olunmuşdur. Bunların içərisində etilasetatın həm katalizatorun aktivliyi, həm də polimerin məhsulun aşağı miqdarı baxımından daha münasib olduğu müəyyən edilmiş və katalitik sistemin optimal miqdarı (0.125 mol) müəyyən edilmişdir.

Müəyyən edilmiş optimal şəraitdə (birgə katalizator – EASX, $Al/Zr=17.5$, temperatur – $80^{\circ}C$, təzyiq 3 MPa, modifikator – etilasetat) məlum sirkonium əsaslı digər katalizatorlar ($ZrCl_4 \cdot 2THF - XAO >90\%$, $Zr((CH_3)_2CHCH_2COO)_4 - XAO \geq 95\%$, $ZrCl_4 - XAO \geq 95\%$, $ZrCl_4 \cdot CH_3COOR_1)_2 - XAO \geq 94\%$) ilə müqayisədə XAO – in selektivliyi $>96\%$ təşkil edir.

3.5. Sirkonosən katalizatorlar iştirakında etilenin oliqomerləşməsi

Titan, sirkonium və hafnium kimi 4 - cü qrup keçid metalları əsasında tsiklopentadienil liqandları saxlayan komplekslər metallosən katalizatorları kimi məlumdur [60]. 1990 – cı illərin əvvəllərindən başlayaraq bis(tsiklopentadienil) liandlar saxlayan 4 – cü qrup metalkomplekslər yeni nəsillər – Natta tipli katalizatorlar kimi MAO ilə aktivləşdirildikdən sonra sənayedə α -olefinlərin və etilenin oliqomerləşmə və polimerləşməsində istifadə edilməsinə başlanmışdır [61-64]. Adı polimerləşmə temperaturunda titanosen katalizatorların qeyri stabil, hafnium sistemlərin isə çox bahalı olması səbəbindən sirkonosən katalizatorlar həm elmi həm də praktiki cəhətdən əhəmiyyət kəsb edir. Etilenin, propilenin və yüksək molekullu 1 – alkenlərin sirkonosən komplekslər iştirakında dimerləşməsi və oliqomerləşməsi proseslərinin qısa icmal ədəbiyyat mənbəyində ətraflı şəkildə verilmişdir [60].

Ədəbiyyat mənbəyində [65] etilenin oliqomerləşməsi prosesi Cp_2ZrL_2 ($L=Cl, Me, OC_6H_4-Me-p$) sirkonosən katalizatorları və birgəkatalizator kimi etilalümin oksan və yaxud TEA ibarət katalitik sistemlərin iştirakında tədqiq edilmişdir (cədvəl 3.11).

Müəyyən edilmişdir ki, bu katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi ilə yanaşı sinxron olaraq tsiklləşməsi prosesi də baş verir və nəticədə

Cədvəl 3.11.

Sirkonosən tərkib katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi (şərait: Zr = 0.05 mmol, AÜB – etilalümsoksan (EAO), Al/Zr=100 Al/Zr/ C₅H₅N=100:1:1, temperatur – 150⁰C, təzyiq – 1.4MPa, həlledici – 30 ml toluol).

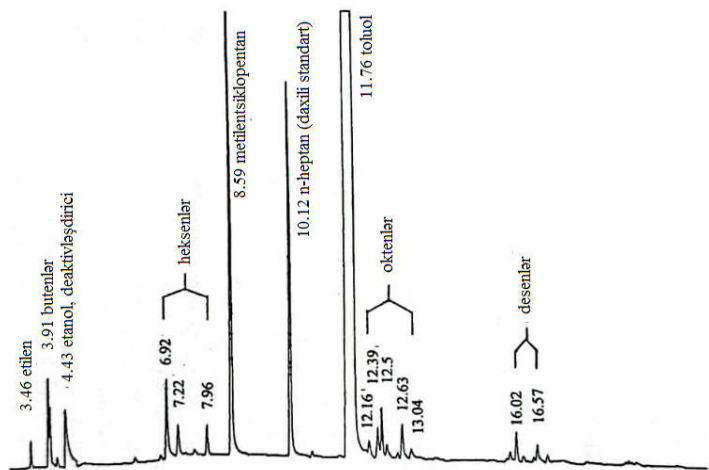
Katalitik sistem	Katalizatorun aktivliyi, kq / mol ⁻¹ (Zr) s ⁻¹	MTP (%)	C ₄ -C ₁₀ , %	≥C ₁₂ , %
Cp ₂ ZrMe ₂ /EAO	21	17	42	41
Cp ₂ Zr(OC ₆ H ₄ -p-Me) ₂ /EAO	37	17	36	47
Cp ₂ ZrCl ₂ /EAO	66	28	35	37
Cp ₂ ZrCl ₂ /Et ₃ Al	65	39	39	22
Cp ₂ ZrCl ₂ /Et ₃ Al/C ₅ H ₅ N	31	43	33	24
İnd ₂ ZrCl ₂ /Et ₃ Al	57	8	62	30

xətti oliqomerlərlə yanaşı etilenin tsiklik trimeri –metilsiklopentan da alınır. Cp₂ZrL₂ sirkonosən katalizatorları iştirakında 150⁰C reaksiya temperaturda, 1.4 MPa etilenin təzyiqində və 30 dəq reaksiya müddətində, Al/Zr=100 molyar nisbətində 39% çıxımla metilsiklopentanın (MTP) alınmasına nail olunmuşdur. Eyni şəraitdə aktivator kimi etilalümsoksandan istifadə edildikdə (Al/Zr≥ 100) MTP 17-28% çıxımla metilsiklopentan (MTP) alınmışdır. Birgəkatalizatorun aşağı molyar nisbətində (Al/Zr=25) MTP çıxımı cəmi 3% təşkil etmişdir. Bu halda C₄-C₁₀ 64%, C₁₂₊ oliqomerlərin miqdarı 33% və katalizatorun aktivliyi isə 769 q oliqomer /q Zr s⁻¹ təşkil edir. Cp₂ZrCl₂ və TEA ibarət katalitik sistemə üçüncü komponent kimi C₅H₅N əlavə edildikdə (Cp₂ZrCl₂/TEA/

$C_5H_5N=100:1:1$) metiltsiklopentanın çıxımı artaraq 43% çatır. Göstərilən şəraitdə C_4-C_{10} olefinlərin miqdarı 33-62% təşkil edir.

Müəlliflər tərəfindən sirkonosən katalizatorların struktur quruluşunun etilenin oliqomerləşmə prosesində alınan məhsulun tərkibinə və selektivliyinə təsiri də tədqiq edilmişdir. müəyyən edilmişdir ki, sirkonosən katalizator kimi Cp_2ZrCl_2 əvəzinə Ind_2ZrCl_2 və ya η^5 - pentametiltsiklopentadienil istifadə edildikdə exzo-MTP çıxımı 1-8% - ə qədər azalmışdır. Aparılmış tədqiqatlardan görüldüyü kimi uyğun şəraitdə eyni AÜB ilə aktivləşdirilmiş qeyri-sirkonosən komplekslər ($ZrCl_4$, $ZrCl_2(OR)_2$, $ZrCl_2(AsAs)_2$, $Zr(OCOR)_4$ və $Zr(OR)_4$) iştirakında alınan məhsul açıq zəncirli olefinlərdən ibarət olur. Bu da sirkonosən və qeyri-sirkonosən komplekslərin etilenin oliqomerləşməsi prosesində fərqli xüsusiyyətlərə malik olmasını göstərir. Bu fərqləndirici xüsusiyyət sirkonosən komplekslərin “psevdo sendviç” quruluşda olması ilə izah edilir. Belə qənaətə gəlinmişdir ki, sirkonosən komplekslərin “psevdo sendviç” quruluşu malik olması etilenin oliqomerləşməsi prosesində karbotsiklik birləşmələrin alınması üçün vacib şərtlərdən biridir. Alınan məhsulun xromatogramması şəkil 3.14 – də verilmişdir.

Tsiklik oliqomerlərin alınmasında katalitik aktivlik göstərən sirkonosən katalizatorlardan Cp_2ZrCl_2 iştirakında aktivator kimi istifadə olunan alüminium üzvi birləşməsmənin təsiri (Et_3Al , EAO və $(i-Bu)_3Al$) işdə [66] geniş araşdırılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, birgə katalizator kimi TEA və ya EAO iştirakında $Al/Zr=100$ mol nisbətində MTP selektivliyi maksimuma çatır (cədvəl 3.12). Bu nisbətin sonrakı artımı tsiklik oliqomerlərin çıxımının azalmasına səbə olmuşdur. Eyni tendensiya birgə katalizator kimi $(i-Bu)_3Al$ iştirakında da müşahidə edilmişdir.



Şəkil 3.14. Etilenin oliqomerləşməsi ilə alınan məhsulun xromatoqramması (şərait: birgə katalizator: TEA, reaksiya müddəti: 0.5 saat).

Cədvəl 3.12.

**Al/Zr mol nisbətinin tsiklik oliqomerlərin çıxımına təsiri
(Zr = 0.05 mmol, temperatur – 150⁰C, təzyiq -1.4MPa,
həllədiçi – 30 ml toluol)**

Birgə katalizator	Al/Zr mol/mol	MTP (%)	C ₄ -C ₁₀ , %	≥C ₁₂ , %
TEA	50	28	53	19
TEA	100	39	46	15
TEA	120	36	39	25
TEA	150	34	34	32
EAO	25	3	64	33
EAO	50	10	56	34
EAO	100	27	34	39
EAO	150	25	36	39

Bu tədqiqatların davamı olaraq tədqiqatçılar maqnezium tərkibli birləşmələrin və Cp₂ZrCl₂ iştirakında dienlərin və al-

kenlərin karbometallaşmasına istinad [67,68] edərək, bu tərkiblər sirkonosən əsaslı katalitik sistemlərə 3 – cü komponent kimi əlavə olunmuşdur. Mg tərkibli üçüncü komponentin əlavə edilməsi ilə alınan nəticələr cədvəl 3.13-də verilmişdir [69]. Cədvəldən göründüyü kimi $(C_2H_5)_2Mg$ əlavə olunması ekzometilentsiklopentanın miqdarının 15% (cədvəl 3.13, № 3) artmasına səbəb olur. Bu miqdarın sonrakı artımı polimerin alınmasına səbəb olur. Tərkibində maqnezium saxlayan digər komponent kimi $(C_2H_5)MgBr$ əlavə olunması katalizatorun aktivliyinin nisbətən aşağı düşməsinə, CH_2CP görə selektivliyin artmasına səbəb olmuşdur.

Cədvəl 3.13.

Cp_2ZrCl_2 iştirakında tərkibində Mg – saxlayan komponentin oliqomer məhsulun paylanmasına təsiri

№	TEA mmol	Mg komponent (mmol)	Oliqomerləşmə məhsulu,%				C ₄ -C ₁₀ , %
			CH ₂ CP	CH ₃ CP	MEC P	VCH	
1	5	0	26	8	4	6	54
2	5	$(C_2H_5)_2Mg$ (0.1)	30	7	6	5	44
3	5	$(C_2H_5)_2Mg$ (0.5)	41	3	4	3	39
5	5	$(C_2H_5)_2Mg$ (1)	polimer				
6	0	$(C_2H_5)_2Mg$ (5)	reaksiya getmir				
7	0.1	$(C_2H_5)MgBr$ (0.1)	34	5	6	3	43
8	0.5	$(C_2H_5)_2MgBr$ (0.5)	reaksiya getmir				

CH_2CP – ekzometilentsiklopentan, CH_3CP – metilsiklopentan, $MECP$ – 1-metil-1-etilsiklopentan, VCH – vinilsikloheksan

Qeyd edilmiş katalitik sistemlər iştirakında etilenin tsiklik və şaxəli oliqomerləşməsi üçün təklif olunan mexanizm aşağıdakı sxemdə verilmişdir (sxem 3.1).

məhsulun tərkibində C₄-C₁₀ olefinlərin miqdarı 92.7% və bu fraksiyanın tərkibində xətti quruluşlu α – olefinlərin miqdarı 86 % təşkil edir.

Ədəbiyyat mənbəyində [71] (C₅HPh₄)₂ZrCl₂/MAO – dan ibarət katalitik sistem iştirakında molekul kütləsi 4000 q/mol, M_w/M_n=4.25 olan etilen oliqomerləri, bərk polietilen və C₆-C₃₀ oliqomer fraksiyası alınmışdır. Metil əvəzolunmuş liqandlar saxlayan sirkonosən katalizatorların aktivliyi (372 x 10³ q mol Zr⁻¹ s⁻¹) fenil əvəzolunmuş liqandlarla (75 x 10³ q mol Zr⁻¹ s⁻¹) müqayisədə xeyli aşağıdır. Bu da fenil əvəzedicilərin yaratdığı fəza və elektron effektləri ilə izah olunur.

Etilenin polimerləşməsi prosesində istifadə olunan sirkonosən boratobenzil katalizatorların elektronoakseptor (OEt) əvəzediciləri saxlayan törəmələri sintez edilmiş və etilenin oliqomerləşməsi prosesində tətbiq edilmişdir [72]. Müəyyən edilmişdir ki, aralıq komplekslərdə elektronoakseptor əvəzedicilər β-H eliminasiyanın sürətini artırır. Nəticədə bu tipli etoksiboratobenzil sirkonosən kompleksləri birgəkatalizator kimi MAO ilə aktivləşdirildikdən sonra etilenin XAO - lərə oliqomerləşməsində yüksək aktivlik göstərilir. Aktivator kimi MAO iştirakında 10 MPa etilen təzyiqində, Al/Zr=1000 nisbətində, 60 °C reaksiya temperaturunda katalitik sistemin aktivliyi 2637-3570 q C₂H₄ / q Zr s⁻¹, alınan məhsulda XAO miqdarı 88,8 – 94,8 % arasında dəyişir. Aminoboratobenzil (2) iştirakında polietilen alındığı halda fenil əvəzediciləri (3) iştirakında isə əsasən XAO və 2 – alkil – 1 – alkenlər alınır [73,74]. 2 alkil – 1 – alkenlərin alınması artan oliqomer zəncirinə birgəoliqomerləşmə nəticəsində 1 – alkenlərin daxil olması ilə baş verir. Sintez olunmuş 1-3 kompleksləri iştirakında alınmış məhsulun müxtəlif MKP malik olması onların metal mərkəzlərində müxtəlif elektron sıxlığı yaratması ilə əlaqədardır.

Göründüyü kimi sirkonium tərkibli katalitik sistemlər etilenin XAO oliqomerləşməsi prosesi üçün daha yüksək effektivliyə malikdirlər. Bu katalitik sistemlərdə əvəzedicilərin növü və onların donor-akseptor xassələrində dəyişikliklər etməklə yüksək se-

lektivliklə XAO almaq mümkündür. Araşdırılmış ədəbiyyat mənbələrindən görüldüyü kimi sirkonosən və (post)sirkonosən əsaslı katalitik sistemlər xətti quruluşlu alfa olefinlərin alınması üçün daha çox əlverişlidir.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Hart D. W., Schwartz J. Hydrozirconation. Organic synthesis via organozirconium intermediates. Synthesis and rearrangement of alkyl Zirconium(IV) complexes and their reaction with electrophiles // *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, vol.96, №.26, p.8115-8116.

2. Patent 5292979 USA, 1994. Yves Ch., Dominique C., Alain F., Francois H., Lucien S. Method for converting ethylene into light alpha olefins.

3. Patent 2002/0147375 A1 USA, 2002. Tembe L.G., Pillai M.S., Ravindranathan M. Process for the preparation of linear low molecular weight olefins by the oligomerization of ethylene.

4. Quliev B., Azizov A., Ibrahimova M., Khanmetov A., Alieva R., Kalbalieva E. Zirconiyum içeren katalitik sistemlərin varlığında Schulze-Floru dığılmı olmayan α -olefinlərin sistezi / XVIII Ulusal Kimya Kongresi, Türkiyə, Kars, 2004, s.1067.

5. Азизов А.Г., Ибрагимова М.Дж., Ханметов А.А., Гулиев Б.В., Алиева Р.В., Расулов Ч.К., Калбалиева Э.С. Селективная олигомеризация этилена с получением фракции α – олифинов C₆-C₁₀ / Тезисы научной конференция посвященной 95 – летнему юбилею академика М.Ф.Нагиева, Баку, 2003, с.159-160.

6. Azizov A.H., Khanmetov A.A., Aliyeva R.V., Rasulov Ch.K., Guliyev B.V., Ibragimova M.J. Ethylene oligomerization in the presence of complex catalytic systems on the basis of sterically hindered bi- and bis-phenolate compounds of zirconium // *Chemical problems*, 2008, № 3, p.448 – 456

7. Азизов А.Г., Кулиев Б.В., Ханметов А.А., Алиева Р.В., Ибрагимова М.Дж. Стерически затрудненные Zr-фенолятные прекурсоры в селективной олигомеризации этилена // *Нефтепереработка, нефтехимия, катализ (Сборник трудов ИИХП НАНА)*. Баку, «Элм» 2010, с.136 – 173.

8. Patent 2007/090412 WO, 2007. Aliyev V.O., Abu – Ragabah A., Al – Khodairi F., Azizov A.H., Khanmetov A.A., Guliyev B.V., Aliyeva R.V., Rasulov Ch.K. İbragimova M.J. Catalyst composition and a process for the oligomerization of ethylene.

9. Patent 8 524845 B2 USA, 2013. Aliyev V.O., Abu – Ragabah A., Al – Khodairi F., Azizov A.H., Khanmetov A.A., Guliyev B.V., Aliyeva R.V., Rasulov Ch.K. İbragimova M.J. Catalyst composition and a process for the oligomerization of ethylene.

10. Ağamalıyev Z.Z. Alkilimidazolinlər ilə modifikasiya olunmuş tsikloalkilfenol törəmələrinin alınması və antioksidant xassələrinin tədqiqi, texnika elmləri doktruluğu dissertasiyası, Bakı – 2023.

11. Ханметов А.А. Селективная олигомеризация этилена в присутствии цирконийсодержащих гомогенных и гетерогенизированных комплексных каталитических систем, Баку – 2012.

12. Patent 2003/0105250 A1 USA, 2003. Gregory T.W. Olefin oligomerization catalysts, their production and use.

13. Patent 2011/0213190 A1 USA, 2011. Jean-Benoit C., Lionel M., Lucien S. Process for oligomerization of olefins that uses a catalytic composition that comprises an organometallic complex that contains a phenoxy ligand that is functionalized by a heteroatom.

14. Qian M.X., Wang M., Wang H., He R. Ethylene oligomerization to low carbon olefins by a zirconium complex incorporating 8-quinolinolato ligands at a low Al/Zr ratio // *Chinese Chemical Letters*, 2002, vol.13, № 9, p.843–844.

15. Седов И.В., Злобинский Ю.И., Махаев В.Д., Петрова Л.А., Васильева Л.П. Оксохинолилатные комплексы $ZrOx_nCl_{4-n}$ как катализаторы олигомеризации этилена // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*, 2013, № 2 (1), с.94–99.

16. Mei W., Hongjun Z., Kun J., Dong D., Licheng S. Ethylene oligomerization by salen-type zirconium complexes to low-carbon linear α -olefins // *Journal of Catalysis*, 2003, vol.220, p.392-398.

17. Hongjun Z., Mei W., Chengbing M., Bo L., Changneng Ch., Licheng S. Preparation and structures of 6- and 7-coordinate salen-type zirconium complexes and their catalytic properties for oligomerization of ethylene // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2005, v.690(17), p.3929-3926.

18. Mei W., Hongjun Z., Deguang H., Kun J., Changneng Ch., Licheng S. Salen-type zirconium complexes with a labile coordination site

and a robust skeleton: crystal structure of $[(t\text{-Bu}_4\text{-salen})\text{ZrCl}_2(\text{H}_2\text{O})]$ // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004, v.689(7), p.1212-1217.

19. Белов Г.П. Тетрамеризация этилена в октен – 1 // *Нефтехимия*, 2012, том 52, № 3, с.163 – 178.

20. Авт. Свид. 1042701 SU, 1983. Ходаковская В.А., Ениколонян Н.С., Дьячковский Ф.С., Матковский П.Е., Брикенштейн Х.М.А., Герасина М.П., Белова В.Н., Черных С.П., Голубев В.К., Мельников В.Н., Пятилетов В.И., Заверотов В.И., Арутюнов И.А., Андреев В.А. Катализатор для олигомеризации в высшие альфа олефины.

21. Мельников В.Н., Матковский П.Е., Сычева О.А. и др. Олигомеризация этилена в высшие α -олефины на цирконийсодержащих катализаторах // *Химия и технология органических продуктов*, 1986, №5, с.261- 263.

22. Patent 7566679 B2, 2009. Bölt H., Fritz P., Hackner H., Aburaqabah A., Zahoor M., Mosa F. Cocatalyst for the production of linear alpha-olefins.

23. Patent 1778399 B1 EP, 2011. Bölt H., Fritz P., Hackner H., Aburaqabah A., Zahoor M., Mosa F. Improved cocatalyst for the production of linear alpha-olefins.

24. Патент 2032647 C1 РФ, 1995. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Пиралиев А.Г. Способ получения линейных α -олефинов $\text{C}_8\text{-C}_{18}$.

25. Ханметов А.А. Олигомеризация этилена в присутствии модифицированных комплексных катализаторов на основе смешаннолигандных карбоксилатохлоридов циркония // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2007, т.31, №4, с.37-67.

26. Патент 1820601 СССР, 1992. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Жуков В.И. Лифанова Е.Б., Пиралиев А.Г. Способ получения линейных α -олефинов $\text{C}_8\text{-C}_{18}$.

27. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д. Полицентровая природа катализаторов олигомеризации этилена на основе карбоксилатов цирконила // *Нефтехимия*, 2007, т.47, №3, с.198–203.

28. Азизов А.Г., Ханметов А.А., Кулиев Б.В. и др. Закономерности и механизм регулирования молекулярно-массового распределения продуктов олигомеризации этилена в присутствии Zr – содержащих металло-комплексных систем // *Процессы нефтехимия и нефтепереработки*, 2008, № 2, с.43-60.

29. Патент 2111200 РФ, 1998. Жуков В.И., Саушкин Ю.И., Валькович Г.В., Гершберг М.И., Гермашев А.И., Скорик И.Н., Белов Г.П., Петров Ю.М., Габутдинов М.С., Юсупов Н.Х., Иванов Л.А., Медведева Ч.Б. Способ получения высших α -олефинов.

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

31. Patent 1759766 A1 EP, 2007. Abu-Ragabah A.R., Zahoor M.R. Process for the preparation of linear alpha-olefins and catalyst used therein.

32. Patent 8653316 B2 USA, 2014. Aliyev V.O., Abu-Raqabah A., Zahoor M. Process for the preparation of linear alpha – olefins and catalyst used therein.

33. Patent 2010/0292423 A1 USA, 2010. Aliyev V., Mosa F., Al-Hazmi M. Catalyst composition for oligomerization of ethylene oligomerization process and method for its preparation.

34. Патент 2117012 C1 RU, 1997. Матковский П.Е., Муссали Г., Бельт Х., Петер-Маттиас Ф. Каталитическая система для олигомеризации этилена в линейные альфа-олефины.

35. Patent 2070593 A1 EP, 2009. Mosa F., Al-Hazmi M., Müller W., Bölt H., Wellenhofer A., Segatz J., Winkler F. Catalyst composition and process for preparing linear alpha olefins.

36. Patent 2017/0210680A1 USA, 2017. Azam Sh., Bander B., Al-Hazmi M.H., Alshahrani D.M. Catalyst composition and process for preparing linear alpha olefins.

37. Patent 5496783 USA, 1996. Yves Ch., Dominique C., Francois H., Helene O., Lusien S. Catalyst for the production of light alpha olefins by oligomerization of ethylene.

38. Khanmetov A.A., Hajiyeva K.Sh., Khamiyev M.J., Alieva R.V., Azizbeyli H.R., Ahmedbekova S.F. Synthesis of zirconyl naphthenates on the basis of oil acids and their applying as complex catalytic systems in the process of oligomerization (polymerization) of ethylene // *Azerbaijan Chemical Journal*, 2018, №3, p.91-98.

39. Xamiyev M.C., Hacıyeva K.Ş., Xanmətov Ə.Ə., Quliyev A.D., Bağırova Ş.R., Əzizbəyli H.R., Hüseynova M.B. Etilenin oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunan sirkonil naftenatların istilik-

fiziki və morfoloji xüsusiyyətləri // *Gənc tədqiqatçı elmi-praktiki jurnal*, 2018,(4), s.33-39.

40. Gadzhieva-Etai K.Sh., Khanmetov A.A., Khamiev M.D., Bagirova Sh.R, Seidova Kh.G, Ibragimova M.D., Alieva R.V. Oligomerization of Ethylene to Linear α -Olefins Using Complex Catalytic Systems of Zirconium Carboxylate // *Catalysis in Industry*, 2021, vol.13, p.378–385.

41. Xamiyev M.C., Əliyeva R.V., İbrahimova M.C., Hacıyeva-Ətayi K.Ş. Sirkonil naftenatlar iştirakında etilenin oliqomerləşməsi ilə makromonomerlərin alınması / Akademik S.M.Əliyevin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft kimyası, polifunksional monomerlər, oliqomerlər və polimerlərin sintezi” Məruzələrin tezisləri, 23 iyun 2023, s.196-199.

42. Makhaev V.D., Petrova L.A. Reactions of zirconium tetrachloride with pivalic acid in organic solvents under heating // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol.56, p.304–307.

43. Bekmukhamedov G.E., Sukhov A.V., Kuchkaev A.M., Khasyarov K.R., Gerasimov A.V., Vasilenko I.V., Kostjuk S.V., Yakhvarov D.G. Electrochemical Synthesis of Zirconium Pre-Catalysts for Homogeneous Ethylene Oligomerization // *Catalysts*. 2019, vol.9(12), p.1059.

44. Forestière A., Olivier-Bourbigou H., Saussine L. Oligomerization of monoolefins by homogeneous catalysts // *Oil Gas. Sci. Technol. Rev.*, 2009, vol.64, p.649–667.

45. Авт. Свид. 1498745 А1, 1989. Азизов А.Г., Пиралиев А.Г., Ханметов А.А. Гусейнов А.Г. Способ получения бутена – 1.

46. Пиралиев А.Г., Ханметов А.А., Азизов А.Г. Некоторые особенности олигомеризации этилена на каталитическая системах основанных на смешаннолигандных соединениях циркония / Тезисы докладов Республиканского семинары – совещания по металлокомплексному катализу. Баку, 1991, с.97.

47. Авт. Свид. 1692976 А1, 1991. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Пиралиев А.Г., Гусейнов А.Г. Способ получения бутена – 1.

48. Ханметов А.А., Хамиев М.Д., Алиева Р.В., Кулиев А.Д. Масс-спектроскопическое исследование продукта олигомеризации этилена в присутствии каталитических систем на основе фенолятов циркония с аминогидрохлоридными заместителями / Сборник тезисов докладов V международной конференции-

школы по химии и физикохимии олигомеров, олигомеры – 2015, Волгоград, с.211.

49. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Пиралиев А.Г. Олигомеризация этилена в присутствии каталитических систем на основе смещаполигандных β – дикетонатохлоридов циркония // *Нефтехимия*, 2006, т.46, №5, с.366 – 370.

50. Ханметов А.А. Кинетические закономерности и параметры реакции олигомеризации этилена в присутствии каталитической системы $Zr(C_{15}H_{12}O_2)_3Cl + (C_2H_5)_2AlCl$ // *Азербайджанский химический журнал*, 2008, №2, с.94-99.

51. Kunihiro O., Makoto M., Michiya H., Tohru Y. Ethylene oligomerization catalyzed with dichlorobis-(β -diketonato) zirconium/organoaluminium chloride systems // *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, vol.197, p.1545-1551.

52. Patent 5451645 USA, 1995. Rosenbaum J.M., Lok B.K., Pudlak J.M., Ziemer J.N., Farina J.R. Polyolefin and Fischer-Tropsch derived lubricant base oil lubricant blends.

53. Yasushi Sh., Yoshikazu N., Yoshie S. $ZrCl_4$ -TEA-EASC three-component catalyst for the oligomerization of ethylene: the role of organoaluminium co-catalysts and additives // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, vol.187(2), p.283-294.

54. Yasushi Sh., Shin-ichi K. Synthesis of α -Olefin by Oligomerization of Ethylene // *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 1999, vol.42(4), p.235-245

55. Mohammed A.A., Seif-Eddeen K.F., Tamer S.A., Tarek M.M. A kinetic model for ethylene oligomerization using zirconium/aluminum- and nickel/zinc-based catalyst systems in a batch reactor // *Appl. Petrochem. Res.*, 2014, vol.4, p.287-294.

56. Gregory G.H. Single-site catalysts for olefin polymerization: Annual review for 1997 // *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, vol.199(1), p.235-329.

57. David J., Andrew R., Kingsley C., Wilhelm K., Ulli E., Brian W. Skelton and Allan H. White, Synthesis of new adducts and coordination complexes of zirconium and titanium containing β -aminoketone ligands. Crystal structures of isostructural adducts $MCl_4 \cdot 2Pr^iHNCMe=CHCMe=O$ ($M=Ti$ or Zr) and the complex $[Zr(PhNCMe=CHCMe=O)_2Cl_2]$ // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, p.255-262.

58. David J., Kingsley C., Wilhelm K., Zirconium complexes as catalysts for the oligomerisation of ethylene: the role of chelate ligands and the Lewis acid cocatalyst in the generation of the active species // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, v.138, p. 37-52.

59. Patent 0178376 A1 USA, 2021. Gurmeet S., Rashmi R., Sukhdeep K., Dheer S., Anju C., Gurpeet S.K., Sankara S.V. R. Process for preparation of ethylene oligomerization catalyst and oligomerization thereof.

60. Christoph J. Metallocene and related catalysts for olefin, alkyne and silane dimerization and oligomerization // *Coordination Chemistry Reviews*, 2006, vol.250(1–2), p.66-94.

61. Christoph J., Frederik B., Metallocene Catalysts for Olefin Oligomerization // *Macromol. Symp.*, 2006, vol.236, p.14–22.

62. Helmut G.A. Intelligent catalysts for ethylene oligomerization and polymerization // *Polyolefins Journal*, 2015, vol.2(1), p.17-25.

63. Karbach F. F. Silica-supported catalysts for ethylene oligomerization // *Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven*, 2014, p.1-185.

64. Helmut G.A., Alexander K. Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization // *Chemical Reviews*, 2000, vol.100(4), p.1205–1222.

65. Wang M., Yumei Sh., Mingxing Q., Rui L., Ren H. Oligomerization and simultaneous cyclization of ethylene to methylenecyclopentane catalyzed by zirconocene complexes // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2000, vol.599(2), p. 143-146.

66. Wang M., Rui L., Mingxing Q., Xiaomin Y., Ren H. The effect of cocatalysts on the oligomerization and cyclization of ethylene catalyzed by zirconocene complexes // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, vol.160, p.337–341.

67. Fischer R., Waither D., Gebhardt P., Görls H. Reactive Intermediates of the Catalytic Carbomagnesation Reaction: Isolation and Structures of $[\text{Cp}_2\text{ZrEt}]_2(\mu\text{-ethene})$, $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{ethene})(\text{L})]$ (L = THF, Pyridine), and $[(\text{indenyl})_2\text{Zr}(\text{ethene})(\text{THF})]$ and of Metallacycles with Norbornene // *Organometallics*, 2000, vol.19(13), p.2532-2540.

68. Gagneur S., Montchamp J., Negishi E. Ethylzincation of Monosubstituted Alkenes Catalyzed by $\text{EtMgBr}-\text{Cl}_2\text{ZrCp}_2$ and

Palladium-Catalyzed Cross Coupling of the Resultant Diisoalkylzinc Derivatives // *Organometallics*, 2000, vol.19(13), p.2417-2419.

69. Wang M., Dong D., Hongjun Z., Xiang Z., Licheng S. Effects of the precatalyst structure and the Mg-containing third-component on cyclo-oligomerization of ethane // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, vol.216(1), p.13-17.

70. Qian M.-X., Zhou B., He R., Wang, M. Huang Y., Wang H. Ethylene Oligomerization Catalyzed by $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-p-Me})_2/\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}$ // *Chem. J. Chin. Univ.*, 2001, vol.22(10), p.1771-1772.

71. Janiak C., Schumann H. Bulky or Supracyclopentadienyl Derivatives in Organometallic Chemistry // *Adv. Organomet. Chem.*, 1991, vol.33, p.291-380.

72. Rogers J.S., Bazan G.C., Sprey C.K., Ethoxyboratabenzene Zirconium Complexes: Catalysts for α -Olefin Production // *Journal of the American Chemical Society*, 1997, vol.119(39), p.9305-9304.

73. Bazan G.C., Rodriguez G., Ashe A.J., Al-Ahmad S., Kampf J.W. (Phenylboratabenzene)zirconium Complexes: Tuning the Reactivity of an Olefin Polymerization Catalyst // *Organometallics*, 1997, vol.16(12), p.2492-2494.

74. Bazan G.C., Rodriguez G., Arthur J.A., Al-Ahmad S., Christian M. Aminoboratabenzene Derivatives of Zirconium: A New Class of Olefin Polymerization Catalysts // *Journal of the American Chemical Society*, 1996, vol.118(9), p.2291-2292.

IV FƏSİL

HETEROGENLƏŞDİRİLMİŞ SİR KONIUM KOMPLEKSLƏRİ İŞTİRAKINDA ETİLENİN OLIQOMERLƏŞMƏSİ

4.1. Müxtəlif daşıyıcılar üzərində heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri ilə etilenin oliqomerləşməsi

Məlumdur ki, homogen keçid metal kompleksləri və aktivləşdirici kimi alüminium üzvi birləşmələrindən ibarət katalitik sistemlər iştirakında alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanması tənziqləmək mümkündür və bu katalitik sistemlər α -olefinlərə görə yüksək seçiciliyə, yüksək katalitik aktivliyə malikdirlər. Bu səbəbdən onlar sənaye proseslərində geniş istifadə olunurlar. Bununla yanaşı homogen katalizatorların işlənməsində, təkrar emalında və regenerasiyasında mövcud olan çətinliklər tədqiqatçıların daim diqqətində olmuş və onları etilenin oliqomerləşməsində heterogen katalizatorların tətbiqini tədqiq etməyə sövq etmişdir. Bu çatışmazlıqların aradan qaldırmağının bir üsulu homogen katalizatorları müxtəlif səthlər üzərində immobilizə etməklə etilenin oliqomerləşməsində istifadə edilməsidir [1-6].

Bu məqsədlə nikel, kobalt, xrom keçid metalları ilə yanaşı müxtəlif daşıyıcılar üzərində sirkonium tərkibli kompleks katalizatorların heterogenləşdirilməsi və onların iştirakında etilenin oliqomerləşməsi istiqamətində geniş tədqiqatlar aparılmışdır. Bu tədqiqatlar sırasında XAO alınması istiqamətində əldə edilmiş müsbət nəticələr cədvəl 4.1 – də sistemləşdirilmişdir. $ZrCl_4$ ilə N(2,2,5,5 – tetrametil – 1 – oksil pirrolidinil – 3) oksamin turşusunun qarşılıqlı təsirindən alınan kompleks Al_2O_3 üzərində heterogenləşdirilmiş və birgəkatalizator kimi DEAX istifadə etməklə, alınmış kompleks katalitik sistem iştirakında, $30^{\circ}C$ reaksiya temperaturunda, 4 MPa təzyiqdə etilenin buten - 1 - ə selektiv oliqomerləşməsi prosesi həyata keçirilmiş və qeyd edilmiş şəra-

itdə katalizatorun aktivliyinin 400 q oliqomer / q Zr s⁻¹ təşkil etdiyi müəyyən edilmişdir [7].

Akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutunda daşıyıcı kimi γ -Al₂O₃ istifadə etməklə (Al₂O₃)_n – ZrCl_{4-n} + (C₂H₅)_nAlCl_{3-n} tərkibli heterogenləşdirilmiş katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi geniş tədqiq olunmuşdur [8]. Müəyyən edilmişdir ki, katalizatorun aktivliyi və reaksiya məhsulunun tərkibi müəyyən dərəcədə alüminium üzvi birləşmənin tərkibindən və Al/Zr mol nisbətindən asılıdır. Katalitik sistemdə komponentlərinin mol nisbəti Al/Zr=5 və daha yüksək olduqda bu sistemlər etilenin oliqomerləşməsi prosesində nisbətən yüksək aktivlik göstərirlər. Birgəkatalizator kimi EASX və EADX iştirakında nisbətən yüksək temperaturda (90⁰C) alınan oliqomer məhsul əsasən C₄-C₁₈ oliqomerlərindən ibarət olur. Katalizatorun aktivliyi reaksiya şəraitindən asılı olaraq 120-560 q oliqomer / q Zr s⁻¹ arasında dəyişir (cədvəl 4.1, № 1-3). (Al₂O₃)_n – ZrCl_{4-n} + EASX ibarət katalitik sistem iştirakında, 30-50⁰C reaksiya temperaturunda, Al/Zr=(5-18):1 molyar nisbətində alınan oliqomer məhsulun tərkibində dimer fraksiyanın miqdarı 52-70%, bu fraksiyanın tərkibində buten – 1 və buten – 2 – nin miqdarı müvafiq olaraq 70-88% və 12-30% təşkil edir. (Al₂O₃)_n – ZrCl_{4-n} + EADX ibarət katalitik sistemə müxtəlif π – elektronodonor modifikatorların (mezitilen, ksilollar və s.) əlavə etməklə alifatik həlledici mühitində alınan oliqomer məhsul əsasən C₂₀₊ - dən yüksək olan etilen oliqomerlərindən ibarət polietilen yağ fraksiyası təşkil edir və bu fraksiyanın çıxımı 56.6% olmuşdur [9-13]. Göstərilmişdir ki, alınmış yağ fraksiyasının özlülük indeksi 105-117 arasında dəyişir.

Sirkonium tetraasetilasetonları səhində fosfor saxlayan müxtəlif əvəzedicili Al₂O₃-PX₂ (burada X- xlor və yaxud alkil) daşıyıcılar üzərində heterogenləşdirməklə alınmış komplekslər və (C₂H₅)_nAlCl_{3-n} ibarət katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir [14]. Göstərilmişdir ki, fosfor saxlayan daşıyıcıların tərkibi həm katalizatorun aktivliyinə, həm də oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasına

təsir göstərir. Asetilasetonatlar əsasında sintez olunmuş homogen katalitik sistemlərdən (cədvəl 4.1, №4) fərqli olaraq $(Al_2O_3)_n - PX_2Zr(C_5H_7O_2)_4 + (C_2H_5)_nAlCl_{3-n}$ tərkib heterogenləşdirilmiş sistemlər etilenin oliqomerləşməsi prosesində aşağı aktivlik göstərilir. Alüminium üzvi birləşməsi kimi EASX istifadə etməklə $(\gamma-Al_2O_3)-P(C_2H_5)_{3-n} * Zr(C_5H_7O_2)_4 + DEAX$ katalitik sistem iştirakında 50-70°C temperaturda, Al/Zr=70-80 molyar nisbətində alınan oliqomer məhsul əsasən aşağı molekullu C₄ və C₆ olefinlərdən (89.2-97.4%) ibarət olmuşdur (cədvəl 4.1, №5,6). Daşıyıcının tərkibində X – OR₂, - NR₂, - SR₂ olduqda alınan oliqomer məhsulun tərkibi 40-52% C₆-C₂₀ olefinlərdən ibarət olmuşdur.

Keçid metal kompleksləri, o cümlədən sirkonium tərkibli bis(tsiklopentadienil)ZrCl₂ gil, mineral gil və ion dəyişdirici laylar (montmorillonit) üzərində hopdurulduqdan sonra heterogen katalizator kimi etilenin oliqomerləşməsi prosesində sınaqdan keçirilmişdir [15]. Müəyyən edilmişdir ki, birgəkatalizator kimi triisobutilaluminium iştirakında, 3.5 MPa etilen təzyiqində alınan oliqomer məhsulun tərkibində C₄-C₁₀ fraksiyasının miqdarı 89.9% təşkil edir. Bu halda C₁₀-C₁₈ olefin fraksiyasının tərkibində α-olefinlərin miqdarı 96% yüksək olmuşdur (cədvəl 4.1, №7).

Müxtəlif daşıyıcılar üzərində heterogenləşdirilmiş sirkoniumium tərkibli katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi (q oliqomer / q Zr s⁻¹).

Nö	Katalitik sistemin tərkibi	Reaksiya şəraiti	Aktivlik	Olefinlərin molekül kütlə paylanması
1	(Al ₂ O ₃) _n -ZrCl _{4-n} + EASX	Toluol, Al/Zr=20, 90°C, 3 MPa, 5 saat	560	C ₄ =7.8, C ₆ -C ₁₈ =58.8, C ₂₀₊ =30.4
2	(Al ₂ O ₃) _n -ZrCl _{4-n} + EADX	Xlorbenzol, Al/Zr=10, 90°C, 3 MPa, 5 saat	448	C ₄ =23.0, C ₆ -C ₁₈ =52.0, C ₂₀₊ =25.0
3	(Al ₂ O ₃) _n -ZrCl _{4-n} + EASX	Xlorbenzol, Al/Zr=18, 40°C, 3 MPa, 5 saat	253	C ₄ =70.2, C ₆ -C ₁₈ =25.0, C ₂₀₊ =4.8
4	Al ₂ O ₃) _n -PCl _{3-n} -Zr(C ₅ H ₇ O ₂) ₄ + DEAX	Toluol, Al/Zr=100, 60°C, 1 saat	760	C ₄ =87.2, C ₆ =10.2, C ₈₋₂₀ =2.6
5	Al ₂ O ₃) _n -P(C ₂ H ₅) _{3-n} -Zr(C ₅ H ₇ O ₂) ₄ + EASX	Toluol, Al/Zr=100, 60°C, 1 saat	642	C ₄ =70.5, C ₆ =18.7, C ₈₋₂₀ =10.4
6	Bis(tsiklopentadienil)ZrCl ₂ (montmorillonit üzərində hopdurulmuş)	Toluol, triizobutil alüminium 115°C, 3.5 MPa, 60 dəq	432	C ₄ =41.4, C ₆ =33.8, C ₈ =14.7, C ₁₀ =2.5, C ₁₂₋₂₆ =7.5
7	Bis [N-(2-piperidimilaminohidroxlid metil-4-metil) fenolyat] sirkoniumium dixlorid + DEAX	Toluol, Al/Zr=35, 90°C, 3.3 MPa, 30 dəq	4160	C ₄ =19.8, C ₆ -C ₁₀ =70.1, C ₁₂ -C ₁₈ =10.4, C ₂₀₊ - izlər

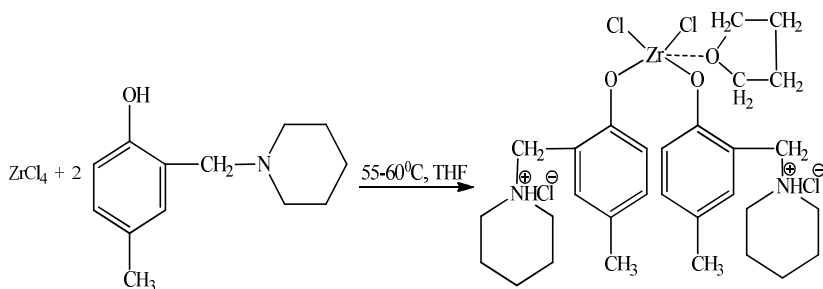
4.2. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat tipli komplekslər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi

Məlum olduğu kimi, sirkonium alkoqolyat və fenolyat komplekslərinin etilenin oliqomerləşməsi prosesində istifadə olunması nisbətən yüksək təmizlikdə və seçicilikdə aşağı molekullu α - olefinlərin alınmasına imkan verir. Bu tip katalizatorlar aromatik həlledicilər mühitində etilenin oliqomerləşməsi prosesində yüksək katalitik aktivlik göstərir və alınan məhsul əsasən C₄-C₂₂ olefinlərdən ibarət olur. Sirkonium fenolyat əsaslı katalizatorların prosesdə yüksək katalitik aktivlik göstərmələrinə baxmayaraq homogen olması onların alınan oliqomer məhsuldan ayırmasını çətinləşdirir. Ona görə də bu katalizatorların heterogenləşdirilməsi vacib hesab olunaraq bu istiqamətdə bir sıra tədqiqatlar aparılmışdır. Məlum olduğu kimi etilenin oliqomerləşməsi prosesində keçid metalkompleks katalizatorları həm ion mayelərində həll edilməklə, həm də onların səthinə çəkməklə alınan iki fazalı katalitik sistemlərdə geniş tətbiq olunur. Müxtəlif keçid metal kompleks katalizatorlar iştirakında ion mayələrinin həm həlledici, həm də daşıyıcı kimi istifadəsi ilə etilenin oliqomerləşməsi sahəsində aparılmış tədqiqatların nəticələri I fəsilə verilmişdir. Heterogenləşdirilmiş katalizatorların alınması və istifadəsinin digər bir istiqaməti onların tətbiqi ilə koordinasiya sferasında ion maye tipli liqandlar saxlayan keçid metal komplekslərinin etilenin oliqomerləşməsi prosesində istifadəsidir. Bu komplekslər həm molekulyar üzvi, həm də ion maye həlledicilərdə təkrar istifadə edilə bilən heterogen katalizatorlar kimi istifadə olunur.

4.2.1. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat komplekslərinin sintezi

Sirkonium fenolyat əsaslı komplekslərin heterogenləşdirilməsinin aktuallığını nəzərə alaraq Mannix reaksiyası üzrə alınmış amino- (2 – piperidinimetil – 4 – metilfenol, 2 – dietilamin

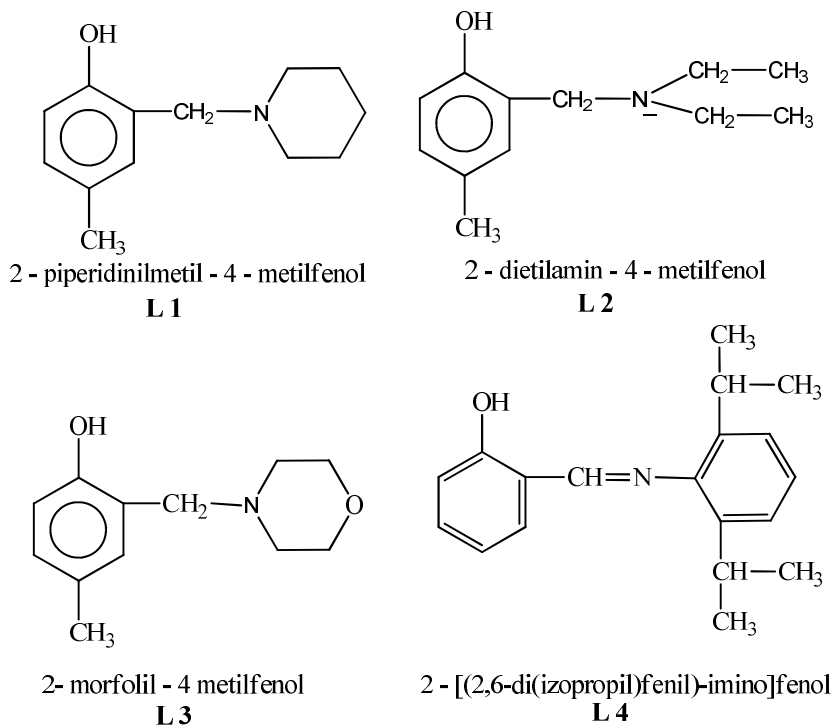
– 4 – metil fenol, 2- morfolil – 4 metil fenol) və iminofenolların (2 - [(2,6-di(izopropil)fenil)-imino]fenol) $ZrCl_4$ ilə qarşılıqlı təsirindən tərkibində “calanmış” ion maye tipli liqandlar saxlayan heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat kompleksləri sintez edilmişdir [16-20]. Komplekslərin sintezi mexaniki qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş üçboğazlı kolbada inert mühitdə “in situ” üsulu ilə tetrahidrofuran mühitində aparılmış və 2 – piperidinilmetil – 4 – metilfenolun $ZrCl_4$ ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası misalında şəkil 4.1 - də verilmişdir. İlk öncə kolbaya azot mühitində $ZrCl_4$ yerləşdirilir və üzərinə 30 ml tetrahidrofuran əlavə edilərək həll edilir. Reaksiya qarışığı $50 - 60^{\circ}C$ – yə kimi qızdırılır. Liqand kimi götürülən amino- və ya iminofenol tetrahidrofuran-da (THF) ayrıca həll edilərək alınan məhlul damcı qıfı vasitəsilə üçboğazlı kolbada olan $ZrCl_4$ – in THF –da məhlulunun üzərinə tədricən əlavə olunur. Reaksiya qarışığı 4 saat müddətində qarışdırılır. Alınan kompleks azot altında sadə dekantasiya ilə həlledicidən ayrılır və vakuumda 2 saat müddətində qurudulur. Alınan heterogenləşdirilmiş “calanmış” ion maye tipli sirkonium kompleksləri havada davamsızdır, DMSO və ion mayələrində həll olurlar.



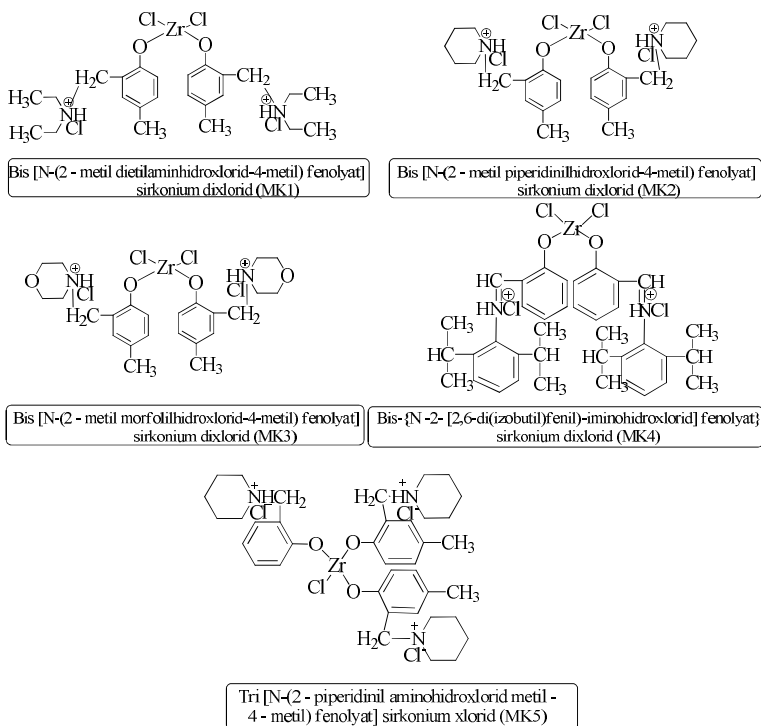
Şəkil 4.1. 2 – piperidinilmetil – 4 – metilfenol nümunəsində heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat komplekslərinin sintezi.

Reaksiya nəticəsində ayrılan HCl liqandın azot atomu ilə birləşərək dördlü amonium duzu əmələ gətirir. Sintez edilmiş

kompleks birləşmələr üzvi həlledicilərdə (aromatik və alifatik həlledicilər) həll olurlar və heterogenləşdirilmiş katalizator komponenti kimi etilenin oliqomerləşməsi prosesində katalitik aktivlik göstərirlər. Komplekslərin sintez olunmasında istifadə olunan liqandların və onlar əsasında sintez olunmuş amino- və iminohidroklorid əvəzediciləri saxlayan “calanmış” ion maye liqandlı sirkonium fenolyat komplekslərinin quruluşları müvafiq olaraq şəkil 4.2 və 4.3 – də verilmişdir.



Şəkil 4.2. Sirkonium fenolyat komplekslərinin sintezində istifadə olunan amino- və iminofenollar.

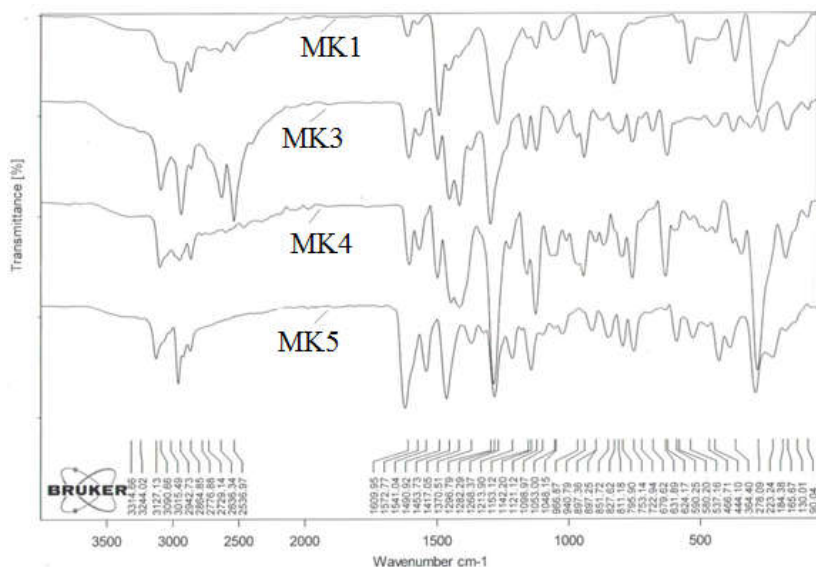


Şəkil 4.3. Amino- və iminofenolyat liqadlı heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat komplekslərinin quruluşu.

4.2.2. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat komplekslərinin quruluşlarının spektral analiz üsulları ilə tədqiqi

Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat komplekslərinin sintezində qeyd edildiyi kimi deprotonlaşma nəticəsində ayrılan HCl liqadın azot atomu ilə birləşərək dördlü ammonium duzu əmələ gətirir. Reaksiya nəticəsində komplekslərdə dördlü ammonium duzlarının alınması İQ və NMR spektroskopiyaya analiz üsulları vasitəsilə təsdiq edilmişdir [16,21]. Sintez olunmuş sirkonium fenolyat komplekslərinin İQ- və NMR spektrləri müvafiq olaraq şəkil 4.4 və 4.5 - də verilmişdir.

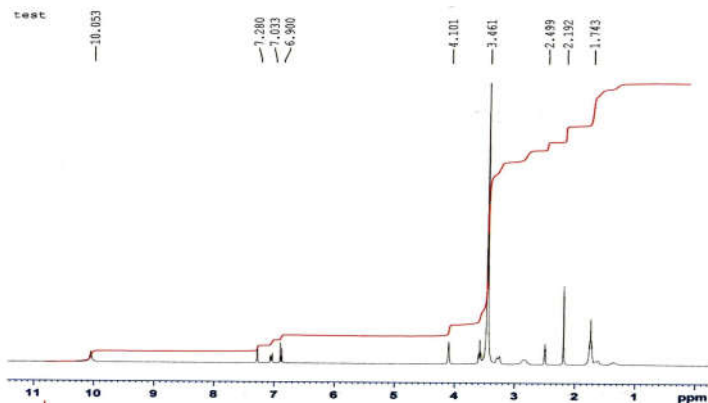
Heterogenləşdirilmiş sirkonium komplekslərinin İQ spektrlərindən görüldüyü kimi N^+R_3H fraqmenti ammonium qrupuna uyğun - 2536 sm^{-1} , 2573 sm^{-1} , 2636 sm^{-1} valent və 1614 sm^{-1} deformatsiya rəqslərinə xas, Zr-O və Zr-Cl rabitələri 530 - 600 sm^{-1} və 278 sm^{-1} valent rəqslərinə xas müvafiq udulma zolaqları ilə xarakterizə olunurlar. Həmçinin İQ spektrində $-CH_2-$ qruplarının C - H rabitəsinin 2942 sm^{-1} valent, $Ar-CH_3$ qrupunun C - H deformatsiya, C - N rabitəsinin 1268 sm^{-1} valent rəqslərinə uyğun udulma zolaqları da müşahidə olunur. Eyni zamanda spektrlərdə komplekslərin alınmasında həlledici kimi istifadə olunan THF - da C - O - C rabitəsinin əks etdirən valent rəqslərinə uyğun 1053 sm^{-1} , 1121 sm^{-1} və 1153 sm^{-1} udulma zolaqları da müşahidə olunur.



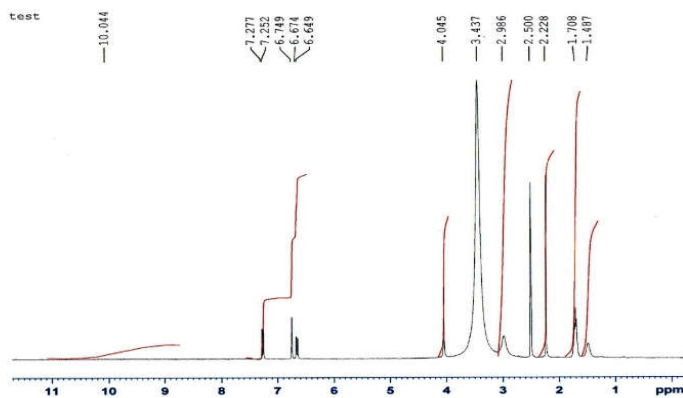
Şəkil 4.4. MK1, MK3, MK4 və MK5 sirkonium komplekslərinin İQ spektrləri

Aminohidroksidli liqandlı heterogenləşdirilmiş sirkonium komplekslərinin İQ spektrlərində olduğu kimi 1H NMR spekt-

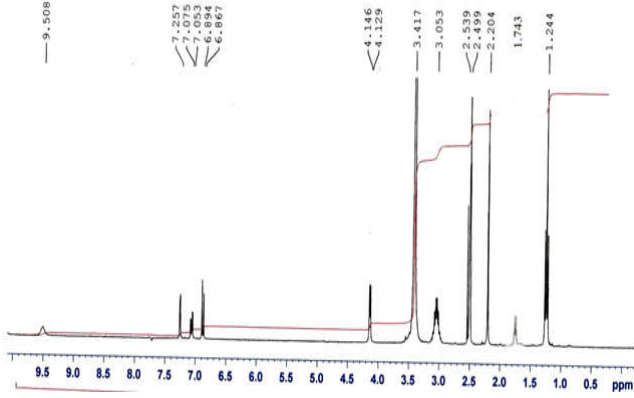
rində də dördlü ammonium duzlarına uyğun kimyəvi sürüşmə zolaqları müşahidə olunmaqla yanaşı (10,05 ppm), ^1H NMR spektrlərində onların sintezində sirkonium metalına koordinasiya olunmuş şəkildə həlledici kimi istifadə olunan THF molekulunun protonlarına (1,74 ppm və 3,46 ppm) uyğun kimyəvi sürüşmə zolaqları da müşahidə olunur (şəkil 4.5).



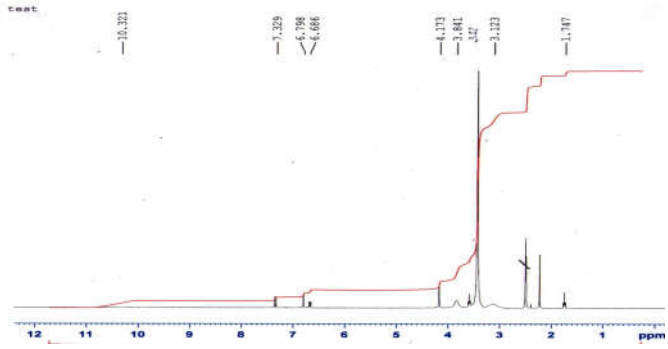
a)



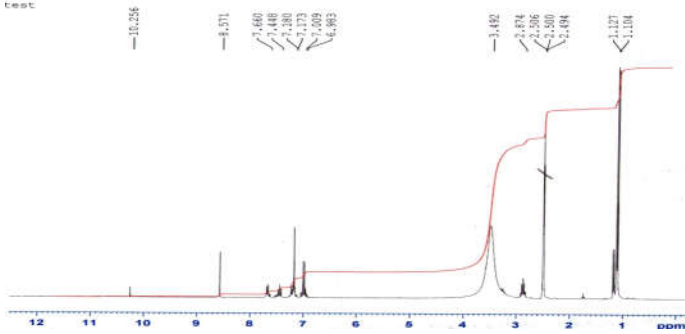
b)



c)



ç)



d)

Şekil 4.5. Heterogenleştirilmiş sirkonium fenolyat komplekslerinin ^1H NMR spektrleri.

Sintez olunmuş sirkonium fenolyat komplekslərinin ^1H NMR spektrlərində eyni zamanda protonların kimyəvi sürüşməsinə uyğun gələn udulma zolaqlarının inteqral əyrilərinin intensivliyinə əsasən protonların hesablanmış sayı sirkonium kompleksinin tərkibindəki nəzəri olaraq hesablanmış hidrogen atomlarının sayından çox olmuşdur. ^1H NMR spektrindəki kimyəvi sürüşmələrə əsasən bu fərqi komplekslərin sintezində həlledici kimi istifadə olunan və Zr metalına koordinasiya olunmuş şəkildə THF molekullarının protonlarına aid olduğu aydın olmuşdur. Protonların inteqral əyrisinə əsasən hesablanmış sayına görə müəyyən olunmuşdur ki, ikiəvəz olunmuş sirkonium komplekslərinin tərkibində Zr metalına koordinasiya olunmuş şəkildə 1 mol THF qalır. Aminohidroxlid liqandlı MK1 – in ^1H NMR və ^{13}C NMR spektrlərində müşahidə olunan digər kimyəvi sürüşmələr aşağıda verilmişdir.

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6). 2,19 (6H, s, Ph- CH_3), 6,90 – 7,29 (6H, m, Ph-H), 4,10 (4 H, s, CNH), 3,46 (8H, t, NCH_2 piperidini), 2,84 və 3,72 (8H, m, $-\text{CH}_2-$ piperidini), 1,36 – 1,62, (4H, m, $>\text{CH}_2$ piperidini), 1,74 (4 m, CH_2 THF) 3,46 (4 H, t, OCH_2 THF), 10,0 (2H, s, N^+H).

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO- d_6):154.9, 134.0, 131.7, 128.1, 116.1, 115.8, 67.5, 54.1, 52.0, 25.6, 22.6, 21.7, 20.5.

Sintez olunmuş MK2 sirkonium kompleksinin ^1H NMR spektrində də (şəkil 4.5 b) dördlü ammonium duzlarına uyğun kimyəvi sürüşmə müşahidə olunmuşdur. İki əvəz olunmuş sirkonium komplekslərindən fərqli olaraq 3 əvəz olunmuş komplekslərdə inteqral əyrilərinin intensivliyinə əsasən hesablanmış protonların sayı sirkonium komplekslərinin tərkibindəki nəzəri olaraq hesablanmış H atomlarının sayı ilə eyni olmuşdur. Bu göstərir ki, həlledici kimi istifadə olunan THF molekulu MK2 sirkonium kompleksində mərkəzi sirkonium atomuna koordinasiya olunmur. Həmçinin sintez olunmuş MK2 sirkonium birləşməsinin İQ spektrində THF molekulu – C – O – C – rabitəsinin 1053 cm^{-1} , 1121 cm^{-1} və 1153 cm^{-1} va-

lent rəqslərinə uyğun udulma zolaqları da müşahidə olunmur. MK2 – nin ^1H NMR və ^{13}C NMR spektrlərində müşahidə olunan digər kimyəvi sürüşmələr aşağıda verilmişdir.

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 2.23 (9H, s, Ar-CH₃), 6.65-7.28 (9H, m, Ar-H), 4.04 (6 H, s, CNH), 3.44 (12H, s, N(CH₂)₂ piperidinil), 2.99 (12 H, m, -CH₂- piperidinil), 1.71 (6H, m, >CH₂ piperidinil), 10.0 (3H, s, N⁺H).

MK3 sirkonium kompleksinin ^1H NMR spektrində (şəkil 4.5 c) 1.24 ppm alkil zəncirindəki metil qruplarının, 2.20 ppm aromatik nüvəyə birləşmiş metil qrupunun, 4.15 ppm CH₂N qrupunun, 6.86 – 7.25 ppm aromatik nüvənin, 1,74 ppm və 3,41 ppm həlledici kimi istifadə olunan THF – nın, 9.50 ppm dördlü ammonium duzlarının protonlarının kimyəvi sürüşməsinə uyğun piklər mövcuddur.

MK3 – ün İQ spektrində 458 – 511 sm^{-1} Zr-O rabitələrinin, 2400, 2640, 2765 sm^{-1} dördlü ammonium duzlarının valent, 1607 sm^{-1} deformasiya rəqslərinə (N-H rabitəsi ammonium duzlarında) uyğun udulma zolaqları müşahidə olunur. Həmçinin spektrdə metil qruplarının valent rəqslərinə uyğun 2930 sm^{-1} nisbətən intensiv udulma zolaqları mövcuddur (şəkil 4.4).

MK4 – ün İQ spektrində Zr – Cl rabitəsinə aid nisbətən intensiv 282 sm^{-1} və Zr – O rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun 538 – 231 sm^{-1} udulma zolaqları müşahidə olunur. Dördlü ammonium duzlarının N⁺R₃H ammonium qrupuna aid 2462 sm^{-1} və 2601 sm^{-1} deformasiya və həmin qrupun N – H rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun udulma zolaqları mövcüddür. Eyni zamanda MK4 – ün İQ spektrində morfolil və THF – nın CH₂-O-CH₂ rabitələrinin 1048 sm^{-1} , 1125 sm^{-1} və 1157 sm^{-1} valent rəqslərinə uyğun udulma zolaqları görünür (şəkil 4.4).

Sintez olunmuş MK4 – ün ^1H NMR spektrində dördlü ammonium duzlarına uyğun kimyəvi sürüşmə zolaqları müşahidə olunur. Həmçinin MK1 – də olduğu kimi MK4 – ün də ^1H NMR spektrində protonların kimyəvi sürüşməsinə uyğun

gələn udulma zolaqlarının inteqral əyrilərinin intensivliyinə əsasən hesablanmış protonların sayı sirkonium kompleksinin tərkibindəki nəzəri olaraq hesablanmış H atomlarının sayından çox olmuşdur. Protonların sayına (1,74 ppm və 3,46 ppm) əsasən müəyyən olunmuşdur ki, alınan kompleksin tərkibində sirkonium metalına koordinasiya olunmuş şəkildə 1 molekul THF qalır.

MK4 – ün ^1H NMR spektrində müşahidə olunan kimyəvi sürüşmələr aşağıda verilmişdir:

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 2.23 (6H, s, Ar-CH₃), 6.69-7.33 (6H, m, Ar-H), 3.52 (4H, s, CNH), 3.12 (8H, s, N(CH₂)₂ morfolil), 3.84 (8H, s, (CH₂)₂O morfolil), 1.74 (4H, m, CH₂ THF) 3.59 (4H, t, OCH₂ THF), 10.3 (2H, s, N⁺H).

Tərkibində iminohidroxlorid liqand saxlayan MK5 sirkonium kompleksinin İQ spektrində C=N rabitəsinin deformasiya rəqslərinə uyğun udulma zolağı 1621 cm^{-1} , imin duzlarının (R₂C=N⁺H) N – H rabitəsinin deformasiya rəqslərinə uyğun $1800 - 2000\text{ cm}^{-1}$ intervalında, 2,6 vəziyyətdə alkil zəncirinin (CH₃)₂C qrupunun C – H rabitəsinin deformasiya rəqslərinə uyğun udulma zolaqları 1370 cm^{-1} sahəsində müşahidə olunur. Həmçinin MK5 – in İQ spektrində Zr-O və Zr-Cl rabitələrinin valent rəqslərinə uyğun müvafiq olaraq $527 - 590\text{ cm}^{-1}$, və 289 cm^{-1} udulma zolaqları müşahidə olunur. Spekrtdə kompleksin alınmasında həlledici kimi istifadə olunan THF – nin C – O – C rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun 1056 cm^{-1} udulma zolaqları da müşahidə olunur.

Tərkibində iminohidroxlorid liqand saxlayan MK5 sirkonium birləşməsinin ^1H NMR spektrində dördlü ammonium duzlarında protonun kimyəvi sürüşməsinə uyğun udulma zolaqları müşahidə olunur. Eyni zamanda aminohidroxlorid liqandlı sirkonium birləşmələrində olduğu kimi, tərkibində iminohidroxlorid liqand saxlayan MK5 sirkonium kompleksinin ^1H NMR spektrinin inteqral əyrilərinə əsasən hesablanmış

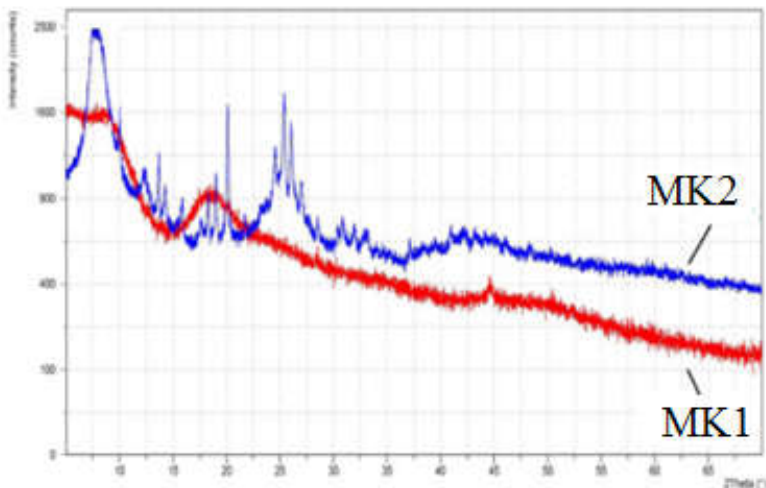
protonların sayına görə müəyyən edilmişdir ki, bu kompleksin sintezində həlledici kimi istifadə olunan THF – nun 1 molekulu mərkəzi metal atomuna koordinasdiya olunmuş şəkildə alınmış kompleksin tərkibində qalır. İminohidroqlorid liqandlı MK5 – in ^1H NMR və ^{13}C NMR spektrlərində müşahidə olunan kimyəvi sürüşmələr aşağıda verilmişdir.

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d₆), δ (ppm): 2.23 (6H, s, Ar-CH₃), 6.93-7.66 (14 H, m, Ar-H), 8.57 (2H, s, CNH), 1.10-1.23 (24H, d, CH₃), 2.87 (4H, m, CH(CH₃)₂), 10.25 (2H, s, N⁺H), 3.25 (4H, t, OCH₂ THF) 1.74 (4H, m, CH₂ THF).

^{13}C NMR (300 MHz, DMSO-d₆): 23.7, 24.0, 27.8, 28.2, 117.1, 119.7, 123.6, 124.1, 125.8, 132.3, 134.1, 138.4, 160.6, 168.2.

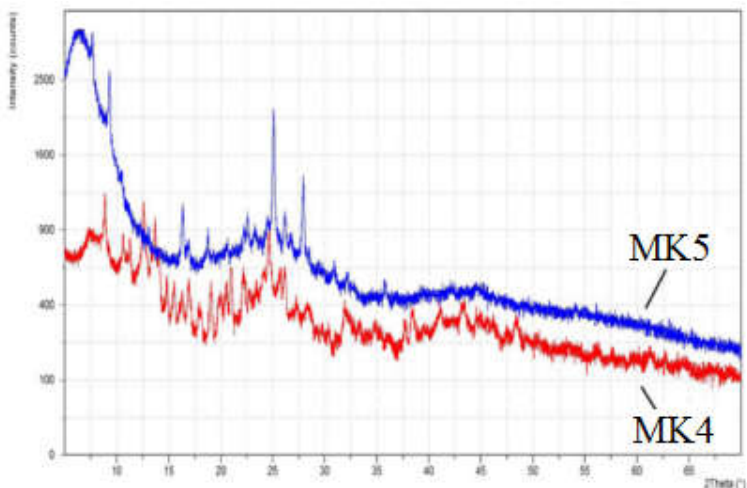
4.2.3. Heterogenləşdirilmiş katalitik sistemlərdə prekursorun tərkibinin alınan məhsulunun molekül kütlə paylanmasına və katalitik sistemin aktivliyinə təsiri

Tərkibində amino- və iminohidroqlorid liqandlar saxlayan müxtəlif tərkibli “calanmış” ion maye liqandlı heterogenləşdirilmiş sirkonium komplekslərindən və birgə katalizator kimi DEAX ibarət kompleks katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesinin tədqiqinin nəticələri [22-25] cədvəl 4.1 – də sistemləşdirilmişdir. Göründüyü kimi, katalitik sistemlərin aktivlikləri sintez olunmuş sirkonium komplekslərinin tərkibindən asılıdır və tərkibində iki əvəz olunmuş aminofenol liqandı saxlayan MK1 – in katalitik aktivliyi 1438 q oliqomer/q Zr s⁻¹ olduğu halda, üç əvəz olunmuş aminofenol liqandı saxlayan MK2 – nin katalitik aktivliyi 850 q oliqomer/q Zr s təşkil edir. Bu asılılıq komplekslərin kristal və amorf quruluşu ilə izah edilə bilər [26]. Belə ki, MK1 sirkonium kompleksində amorf, MK2 sirkonium kompleksində isə kristal quruluş üstünlük təşkil edir (şəkil 4.6).



Şəkil 4.6. MK1 və MK2 sirkonium komplekslərinin difraktoqrammaları

Məlumdur ki, kristal quruluşa malik olan komplekslərdə oliqomerləşmə prosesində yalnız kompleksin səthində yerləşən aktiv mərkəzlər iştirak edə bilər. Amorf quruluşlu komplekslərdə isə səth dəyişikliyi baş verdiyi üçün həm səthdə həm də daxildə yerləşən aktiv mərkəzlər oliqomerləşmə prosesində iştirak edə bilər. Bununla əlaqədar olaraq amorf quruluşa malik olan komplekslər kristal quruluşlu komplekslərə nisbətən etilenin oliqomerləşmə prosesində daha yüksək katalitik aktivlik göstərir. Cədvəl 4.1-dən də göründüyü kimi, MK1 – in etilenin oliqomerləşmə prosesində göstərdiyi katalitik aktivlik MK2 – nin katalitik aktivliyindən çoxdur. Eyni zamanda tərkibində iminofenol liqand saxlayan MK5 sirkonium birləşməsinin difraktoqramını MK4 ilə müqayisə etdikdə MK5 – in piklərinin intensivliklərinin daha çox olub kristallıq dərəcəsi MK4 – ə nisbətən çox görünür (şəkil 4.7). Buna uyğun olaraq MK4 – ün katalitik aktivliyi yüksək olub 2521 q oliqomer/Zr s, MK5 – in katalitik aktivliyi isə 2177 q oliqomer/q Zr s təşkil edir.



Şəkil 4.7. MK4 və MK5 sirkonium komplekslərin Difraktoqrammaları

Cədvəl 4.1.

Tərkibində müxtəlif amino- və iminohidroxlid liqandlar saxlayan sirkonium kompleksləri və DEAX – dən ibarət kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi (zaman – 30 dəq, həlledici – 50 ml toluol, Zr:Al=1:25, $P_{C_2H_4}$ = 2,5 MPa, temperatur – 90°C)

Sirkonium kompleksi	Katalitik aktivlik q oliqomer/q Zr s ⁻¹	Oliqomer məhsulun tərkibi, %		
		C ₄	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ - C ₁₈
MK1	1438	15.2	69.4	15.4
MK1	850	26.3	61.3	12.4
MK3	1720	19.8	68.8	11.4
MK4	2521	17.8	67.9	14.3
MK5	1820	5.6	83.2	11.2

Həmçinin cədvəldən göründüyü kimi, sirkonium kompleksləri və DEAX – dən ibarət kompleks katalitik sistemlər iştirakın-

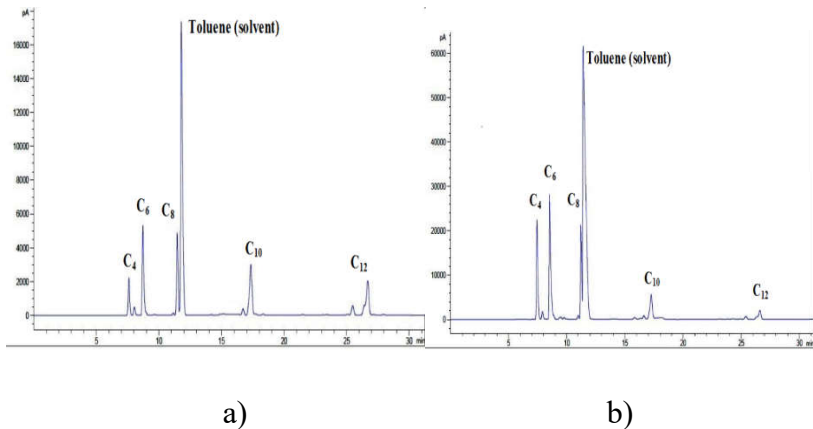
da alınan oliqomer məhsulun tərkibi sirkonium birləşməsinin növündən asılı olaraq dəyişir. Tərkibində aminohidroxlid liqandlar saxlayan MK1, MK2, MK3, və MK4 sirkonium kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsulun tərkibi əsasən C₄-C₁₂ olefinlərindən ibarət olduğu halda, tərkibində iminohidroxlid tərkib liqand saxlayan MK5 sirkonium kompleksi iştirakında alınan oliqomer məhsul əsasən C₆-C₁₀ olefinlərdən ibarətdir. MK5 sirkonium kompleksinin iştirakında alınan ümumi oliqomer məhsulda C₆-C₁₀ fraksiyasının miqdarı 83,2% təşkil edir. MK5 sirkonium kompleksindən fərqli olaraq tərkibində aminohidroxlid liqandlar saxlayan MK1, MK2, MK3 və MK4 kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsulun tərkibində C₆-C₁₀ fraksiyasının miqdarı 61,3 – 69,4% intervalında dəyişir. MK5 sirkonium birləşməsinin sintezində elektorodonor izopropil əvəzediciləri olan 2 - [(2,6-di(izopropil)fenil)-imino]fenol tərkibli liqandan istifadə edilməsi əmələ gələn kompleksdə Zr atomunda elektron sıxlığının artmasına səbəb olur. Mərkəzi atomda elektron sıxlığının artması sirkonium kompleksində β – H eliminasiyanın sürətini azaldır və etilen molekulunun Zr – C rabitəsinə daxil olması nəticəsində zəncirin uzanması prosesi baş verir. Ona görə də əmələ gələn oliqomer məhsulda yüksək molekullu olefinlərin miqdarı artır. Cədvəldə də qeyd olunduğu kimi, alınan MK5 sirkonium kompleksi iştirakında, 2,5 MPa etilen təzyiqində, Zr/Al=1/25 mol nisbətində alınan oliqomer məhsulda butenlərin miqdarı digər heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri ilə müqayisədə azalaraq 5,6%, bu halda alınan oliqomer məhsul əsasən C₆ – C₁₀ fraksiyasından ibarət olub çıxımı 83,2 % təşkil edir.

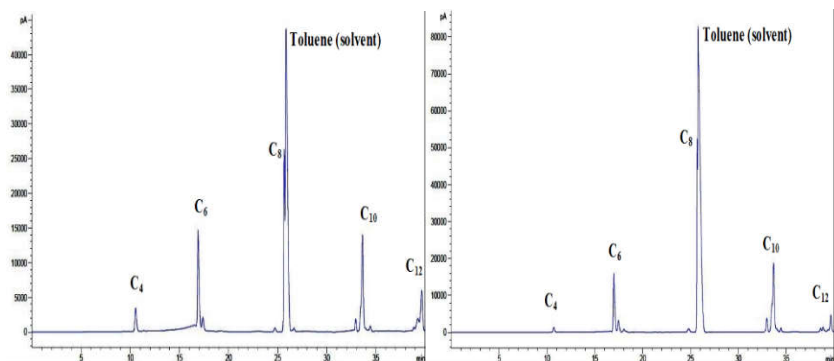
Bundan əlavə cədvəldən görüldüyü kimi, sintez olunmuş komplekslərin fəza quruluşunun mürəkkəbləşməsi alınan məhsulda aşağı molekul kütləli olefinlərin miqdarının artmasına səbəb olur. Tərkibində 3 əvəzolunmuş 2 – piperidinil 4 – metilfenol liqandı saxlayan MK2 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış oliqomer məhsulun tərkibində butenin miqdarı artaraq 26,3% təşkil edir. Bu MK2 sirkonium kompleksində fəza çətinliyinin yaranması ilə əlaqədar olaraq Zr – alkil rabitəsinə etilen molekulunun daxil olmasının çətinləşməsi ilə izah olunur. Bu da öz növbəsində β – eliminasiyanın artma-

sına səbəb olur. Nəticədə alınan oliqomer məhsulda aşağı molekül kütləli olefinlərin (butenin) miqdarı artır. Bu zaman alınan oliqomer məhsulda C₆ – C₁₀ fraksiyasının miqdarı azalaraq 61,3% təşkil edir.

4.2.4. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsulların xromatoqrafik analizi

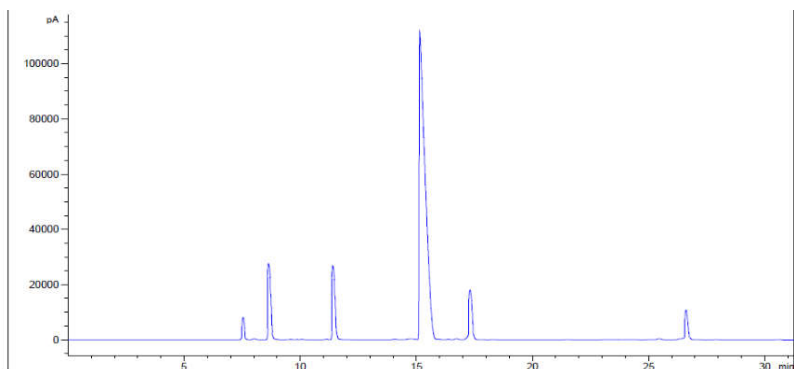
Reaksiyaya girməmiş etilen və qaz halında olan butenlər alınan reaksiya məhsulundan ayrıldıqdan sonra 220 °C – yə kimi qaynayan reaksiya məhsulunun tərkibi xromatoqrafik analiz metodu ilə araşdırılmışdır [18,21,27]. Tərkibində aminofenol və iminofenol liqandlar saxlayan MK1, MK2, MK4 və MK5 sirkonium kompleksləri iştirakında 90 °C reaksiya temperaturunda, 2,5 MPa etilen təzyiqində, Zr:Al=1:25 mol nisbətində, toluol mühitində alınmış oliqomer məhsulların 220 °C – yə kimi qaynayan fraksiyalarının xromatoqrammaları şəkil 4.8 a, b, c, ç – də verilmişdir. Verilmiş xromatoqramlardan görüldüyü kimi, alınmış oliqomer məhsullar əsasən xətti quruluşlu α – olefinlərdən ibarətdir. Eyni zamanda MK1 sirkonium kompleksi iştirakında eyni şəraitdə 100 ml o – ksilol mühitində etilenin oliqomerləşməsi prosesi aparılmış və alınan oliqomer məhsulun 220 °C – yə kimi qaynayan fraksiyasının xromatoqramması şəkil 4.8 d – də verilmişdir.





c)

ç)



d)

Şəkil 4.8 MK1 (a), MK2 (b), MK4 (c) və MK5 (ç) sirkonium kompleksləri iştirakında alınmış oliqomer məhsulların xromatoqramları

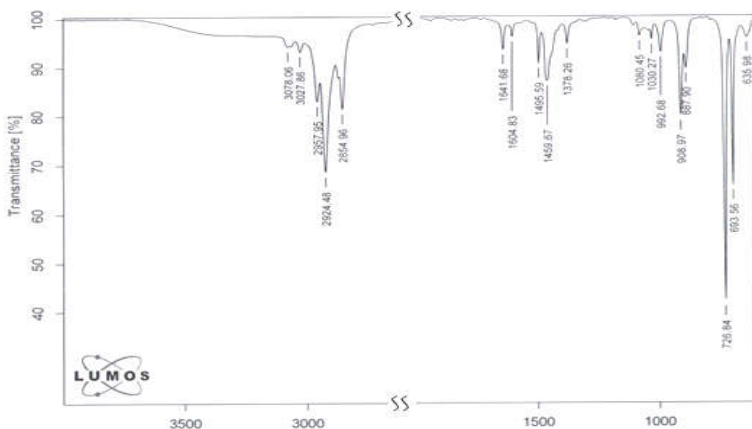
Xromatoqrammaların müqayisəsindən görüldüyü kimi 50 ml toluol mühitində alınmış oliqomer məhsulun tərkibində az miqdarda izomerlər olduğu halda 100 ml o – ksilol mühitində alınmış oliqomer məhsul isə XAO ibarət olmuşdur. Buna səbəb etilenin dimerləşməsindən alınan butenlərin birgə oliqomerləş-

mə reaksiyasına daxil olaraq viniliden rabitəli karbohidrogenlərin alınmasıdır. Buna görə də birgə oliqomerləşmənin qarşısını almaq üçün reaksiya mühitində alınan oliqomerlərin qatılığını azaltmaq məqsədi ilə 50 ml toluol əvəzinə 100 ml o – ksilol götürməklə eyni şəraitdə etilenin oliqomerləşməsi prosesi aparılmışdır.

Aparılmış tədqiqatlarda alınmış oliqomer məhsulların molekül kütlə paylanması sirkonium komplekslərinin tərkibindən asılı olduğu müəyyən edilmişdir. Xromatoqramlardan görüldüyü kimi, MK1 iştirakında alınmış oliqomer məhsul əsasən C₄-C₁₂ olefinlərindən ibarətdir. Eyni şəraitdə, etilenin oliqomerləşmə prosesində 3 əvəzolunmuş MK2 sirkonium kompleksindən istifadə etdikdə alınan oliqomer məhsulun tərkibində butenin miqdarı yüksələrək 26,3%, C₄-C₁₀ fraksiyasının çıxımı isə 87,6% təşkil edir. Tərkibində iminofenol liqand saxlayan MK5 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış oliqomer məhsulun tərkibində isə buten fraksiyanın miqdarı azalaraq 5,6%, C₆-C₁₂ olefin fraksiyası isə 94,4% təşkil edir. Bu fraksiyanın tərkibində C₈ – miqdarı maksimum təşkil edərək 32,2% - ə bərabər olur.

4.2.5. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsulların tərkibinin İQ və ¹H NMR spektroskopiyaya analiz üsulları ilə tədqiqi

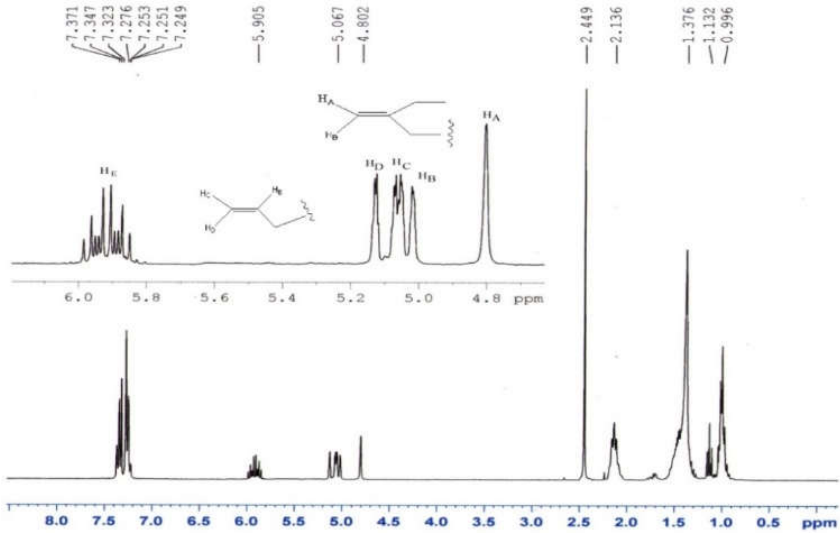
Tərkibində amino- və iminohidroxlid liqandlar saxlayan sirkonium kompleksləri iştirakında alınmış oliqomer məhsulların tərkibi İQ və ¹H NMR spektroskopiyaya analiz üsulları vasitəsi ilə tədqiq edilmişdir [27,28]. Tərkibi MK1 sirkonium kompleksindən və DEAX - dən ibarət katalitik sistemin iştirakında 90 °C reaksiya temperaturunda, 2,5 MPa etilen təzyiqində, Zr:Al=1:25 mol nisbətində alınan oliqomer məhsulun İQ spekri şəkil 4.9 – da verilmişdir.



Şəkil 4.9. MK1 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış oliqomer məhsulun İQ spektri

Spektrdə oliqomer məhsulun α – olefinlərə uyğun gələn, vinil qrupunun ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) C–H rabitəsinin deformasiya rəqslərinə (908 sm^{-1} və 992 sm^{-1}), vinil qrupunun ikiqat rabitəsinin (C=C) valent rəqslərinə (1641 sm^{-1}) və viniliden ($>\text{C}=\text{CH}_2$) qrupunun C–H rabitəsinin çox zəif intensivlikdə deformasiya rəqslərinə (887 sm^{-1}) aid udulma zolaqları müşahidə olunur.

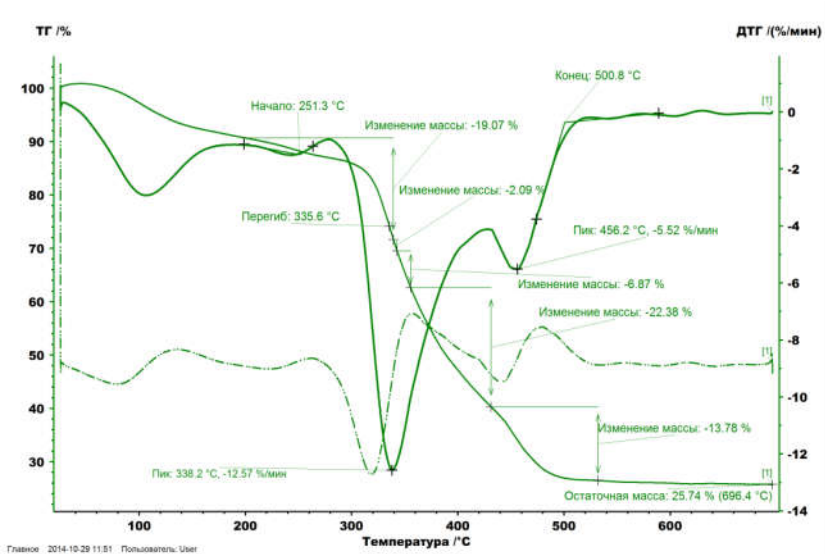
MK1 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış oliqomer məhsulun ^1H NMR spektri şəkil 4.10 – da verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, alınan oliqomer məhsulda vinil və viniliden fraqmentli olefinlərə aid ikiqat rabitələrin kimyəvi sürüşməsinə uyğun gələn udulma zolaqları vardır. Viniliden qrupunun C – H rabitəsinin protonlarına uyğun gələn kimyəvi sürüşmə zolaqları sinqlet şəkildə 4.80 və 5.01 ppm – də, vinil qrupunun protonlarına uyğun gələn kimyəvi sürüşmə zolaqları duplet və multiplət piklər şəkildə müvafiq olaraq 5.07 – 5.13 ppm və 5.90 – 5.92 ppm – də müşahidə olunur.



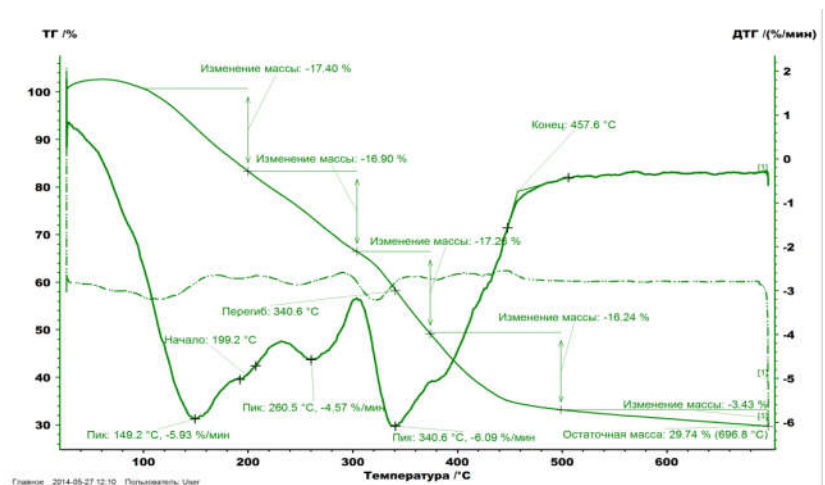
Şəkil 4.10 MK1 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış oliqomer məhsulun ^1H NMR spektri

4.2.6. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesinə temperaturun təsiri

Sintez edilmiş MK1 sirkonium birləşməsini və alüminium üzvi birləşməsi kimi EADX ilə 1:25 molyar nisbətində qarşılıqlı təsirdən alınan kompleks katalitik sistemin termiki davamlığı NETZSCH şirkətinin Jupiter 449F3 markalı analizatorun vasitəsilə tədqiq edilmişdir. Sirkonium fenolyat birləşməsi (MK1) və onun əsasında hazırlanmış katalitik sistemin termoqrammaları şəkil 3.11 və şəkil 3.12 – də verilmişdir.



Şəkil 4.11. MK1 sirkonium kompleksinin termoqramı



Şəkil 4.12 MK1 sirkonium birləşməsinin EADX ilə 1:25 molyar nisbətində qarşılıqlı təsirdən alınan kompleks katalitik sistemin termoqramması.

Şəkillərdən görüldüyü kimi MK1 sirkonium birləşməsinin və onun əsasında hazırlanmış katalitik sistemin termiki parçalanması bir neçə mərhələdən keçir və onların termoqramları bir -birindən kəskin fərqlənir. MK1 sirkonium birləşməsinin termiki parçalanmasının başlanğıc temperaturu müvafiq olaraq 251 °C, onun EADX ilə qarşılıqlı təsirindən sonra alınan katalitik sistemin termiki parçalanmasının başlanğıc temperaturu isə 199 °C – yə bərabərdir. Onların termiki parçalanmasının başa çatdığı son temperatur isə müvafiq olaraq 500 °C və 457 °C – dir. MK1 sirkonium kompleksinin AÜB ilə qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn katalitik sistemin termiki parçalanmasının başlanğıc temperaturunun aşağı düşməsi ilə əlaqədar olaraq etilenin oliqomerləşmə prosesinin 150 °C – də aparıldıqda müəyyən müddətdən sonra katalitik sistemin aktivliyi azalmağa başlayır. MK1 sirkonium birləşməsinin və onun EADX ilə qarşılıqlı təsirindən sonra alınan katalitik sistemin termiki parçalanmasından sonra qalan qalıq uyğun olaraq 25,74 və 29,71% (696 °C) qalıq qalır. Bu fərq MK1 sirkonium kompleksinin EADX ilə qarşılıqlı təsirindən ilkin tərkibinin dəyişməsi və nəticədə başqa tərkibli kompleksin alınması ilə bağlıdır. Çox güman ki, 500 °C – dən yüksək temperaturda termiki parçalanmadan sonra qalan qalıq sirkonium və alüminiumun qeyri- üzvi birləşmələridir.

Sintez olunmuş katalizatorların termiki stabillikləri tədqiq olunduqdan sonra alınan oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanmasına temperaturun təsirini öyrənmək məqsədilə heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi müxtəlif temperaturlarda tədqiq edilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 4.2 – də və şəkil 4.13 – də verilmişdir. Tədqiqatın nəticələrinin əks olunduğu cədvəldən görüldüyü kimi, alınan oliqomer məhsulun tərkibi və katalizatorun aktivliyi oliqomerləşmə reaksiyasının temperaturundan asılı olaraq dəyişir. Belə ki, MK1 kompleksinin iştirakında 70 °C – də katalizatorun aktivliyi 828 q oliqomer/ q Zr saat⁻¹ təşkil edir. Reaksiya temperaturu-

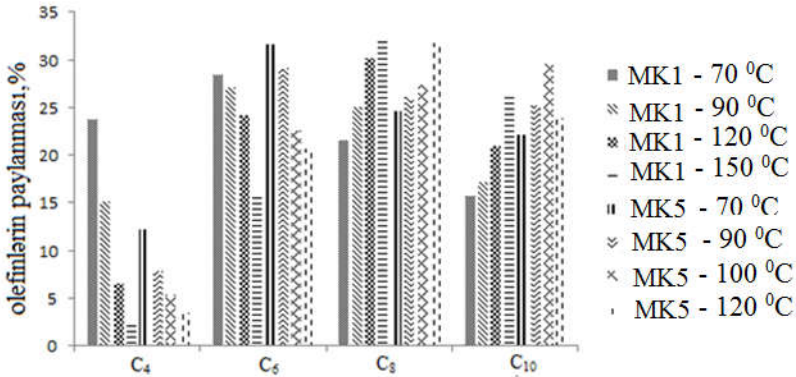
nun $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ – yə kimi yüksəldilməsi ilə katalizatorun aktivliyi $1438\text{ q oliqomer / q Zr saat}^{-1}$ kimi artır. Reaksiya temperaturunu $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ – yə kimi qaldırdıqda isə katalizatorun aktivliyi $2422\text{ q oliqomer/q Zr saat}$ təşkil edir. Temperaturun sonrakı artımı katalizatorun aktivliyinin nisbətən azalmasına səbəb olur və $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ – də katalizatorun aktivliyi azalaraq $2145\text{ q oliqomer/q Zr saat}$ təşkil edir.

Cədvəl 4.2.

MK1, MK2 və MK5 sirkonium kompleksləri və DEAX iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesinə temperaturun təsiri (reaksiya müddəti – 30 dəq, həlledici – 50 ml toluol, Zr:Al=1:35 mol nisbəti, etilenin təzyiqi – 2,5 Mpa).

Zr kompleksi	Katalizatorun aktivliyi q oliqomer / q Zr · s ⁻¹	T, °C	Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə							
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	C ₂₀	
MK1	828	70	23.7	28.5	21.6	15.8	65.9	10.4	-	
	1438	90	15.2	27.1	25.1	17.2	69.4	15.4	-	
	2422	120	6.6	24.2	30.2	21	75.4	17.1	0.9	
	2145	150	2.4	15.8	32.4	26.2	74.4	21.2	2.0	
MK2	850	90	26.3	28.	18.2	14.5	60.8	12.4	-	
	1140	100	23.5	34.1	18.6	13.8	66.5	10.0	-	
	2120	120	20.4	36.8	20.8	18.3	75.9	3.7	-	
	2014	70	10.2	33.4	27.2	20.8	81.4	8.4	-	
MK5	2177	90	7.8	29.2	26.1	25.2	80.5	11.7	-	
	3240	100	5.4	22.6	27.4	29.6	79.6	13.8	1.2	
	3843	120	3.5	20.7	31.8	23.9	76.4	15.6	4.5	

Cədvəldən göründüyü kimi reaksiya temperaturun artırılması katalizatorun aktivliyi ilə yanaşı oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasına da əsaslı təsir göstərir. Reaksiya temperaturunun artırılması alınan oliqomer məhsulda aşağı molekul kütləli olefinlərin miqdarının azalmasına, C₈-C₁₈ fraksiyasının miqdarının isə artmasına səbəb olur. Şəkil 4.13 – də tərkibində amino- və iminohidroxlid liqandlar saxlayan MK1 və MK5 sirkonium kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulunun molekul kütlə paylanması verilmişdir. Diaqramdan göründüyü kimi aminohidroxlid liqandlı MK1 sirkonium kompleksi iştirakında 70 °C – də alınan oliqomer məhsul əsasən C₄-C₈ olefinlərdən ibarət olub, çıxımı 73,8% təşkil edir. Reaksiya temperaturunun 70 °C – dən 150 °C – yə qədər artırılması alınan oliqomer məhsulda butenin miqdarının 23,7% - dən 2,4% - ə qədər azalmasına səbəb olur. Bu halda alınan oliqomer məhsulda C₈-C₁₈ fraksiyasının miqdarı 47,8% - dən 79,8% - ə qədər artır. Eyni zamanda MK2 sirkonium kompleksinin iştirakında 90 °C – də alınan oliqomer məhsulun tərkibində 26,3% buten olduğu halda, reaksiya temperaturunun 120 °C – yə kimi artırılması butenin miqdarının 20,4% - ə kimi azalmasına gətirib çıxardır (şəkil 4.13).



Şəkil 4.13. MK1 və MK5 sirkonium kompleksi iştirakında müxtəlif temperaturlarda etilenin oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanması.

Tərkibində iminohidroxlid əvəzedici liqand saxlayan MK5 sirkonium fenolyat kompleksi iştirakında 70 – 120 °C temperaturda etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmiş və cədvəldən görüldüyü kimi, MK5 sirkonium kompleksi iştirakında 90⁰C–də Zr/Al=1/35 mol nisbətində etilenin oliqomerləşmə məhsulu əsasən C₆-C₁₀ xətti α – olefinlərdən ibarətdir və bu fraksiyanın çıxımı ümumi oliqomer məhsulun 81,4% - ni, etilenin dimerlərinin miqdarı 10,2% təşkil edir. Temperaturun artırılması alınan oliqomer məhsulun tərkibində daha yüksək molekul kütləli (C₁₂-C₁₈) oliqomerlərin çıxımının 8,4% - dən 15,6% - ə kimi artmasına, C₄ – ün miqdarının 10,2% - dən 3,5% - ə kimi azalmasına səbəb olur. Belə ki, reaksiyanı 120 °C temperaturda aparıldıqda C₂₀- dən yuxarı temperaturda qaynayan fraksiyanın miqdarı artaraq 4,5% təşkil edir. Eyni zamanda temperaturun 70 °C – dən 120⁰C – yə kimi artırılması MK5 sirkonium kompleksinin katalitik aktivliyinin 2014 q oliqomer / q Zr ·s⁻¹ – dan 3843 q oliqomer/ q Zr ·s⁻¹ – a qədər kimi artmasına gətirib çıxardır.

4.2.7. Etilenin oliqomerləşmə prosesinə sistemdə etilenin təzyiqinin təsiri

Tərkibində amino – və iminohidroxlid əvəzediciləri saxlayan sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasına və katalizatorun aktivliyinə etilenin təzyiqinin təsirini öyrənmək məqsədi ilə oliqomerləşmə prosesi müxtəlif təzyiqlərdə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, həm alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanması həm də katalizatorun aktivliyi etilenin təzyiqindən asılı olaraq dəyişir. MK1 və MK5 sirkonium komplekslərinin iştirakında müxtəlif təzyiqlərdə etilenin oliqomerləşmə prosesinin nəticələri cədvəl 4.3 – də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi amino- və iminohidroxlid liqandlı MK1 sirkonium kompleksi iştirakında 90⁰C temperaturda, Zr:Al=1:35 mol nisbətində 1,8 MPa etilen təzyiqində katalizatorun aktivliyi 712 q oliqo-

mer/q Zr saat olduğu halda, 3,3 MPa etilen təzyiqində katalizatorun aktivliyi nəzərə çarpacaq dərəcədə yüksələrək 4160 q oliqomer/q Zr saat təşkil edir. Eyni ilə iminohidroxlid liqandlı MK5 sirkonium kompleksi iştirakında da təzyiqin 2,3 MPa – dan 3,0 MPa – a qədər artırılması katalizatorun aktivliyinin 2177 q oliqomer/q Zr saat –dan 4240 q oliqomer/q Zr saata kimi yüksəlməsinə səbəb olur. Cədvəldən göründüyü kimi, alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanması da etilenin təzyiqindən müəyyən qədər asılıdır. Belə ki, həm amino- həm də iminohidroxlid əvəzicili liqandlar saxlayan sirkonium fenolyatlar iştirakında nisbətən yuxarı təzyiqdə alınan oliqomer məhsulda aşağı molekululu olefinlərin miqdarı bir qədər artır. Reaksiya mühitində təzyiqin 2 MPa – dan 3 MPa – a kimi artması MK1 və MK5 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış oliqomer məhsulda C₄ – un miqdarının müvafiq olaraq 10,3% - dən 19,8%-ə və 7,8% - dən 10,4% - ə qədər artması ilə nəticələnmişdir. MK1 iştirakında 1,8 Mpa etilen təzyiqində C₄-C₁₀ fraksiyasının miqdarı 80,5% olduğu halda, 3.3 MPa etilen təzyiqində bu fraksiyanın miqdarı artaraq 89,9% təşkil edir.

Cədvəl 4.3.

MK1 və MK5 sirkonium kompleksləri və DEAX iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesinə reaktorda etilen təzyiqinin təsiri (reaksiya müddəti – 30 dəq, həlledici – 50 ml toluol, Zr:Al=1:35 mol, reaksiya temperaturu – 90°C).

Zr komp- leksli	Katalizatorun aktivliyi, q oliqomer/ q Zr ·s ⁻¹	P _{et} MPa	Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə						
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C _{12- C₁₈}	C ₂₀	
MK1	712	1.8	10.3	22.5	28.7	19	18.4	1.1	
	1250	2.5	15.4	26.8	25.8	15.9	16.1	-	
	2960	2.8	18.3	29.7	23.4	16.2	12.2	-	
	4160	3.3	19.8	30.4	22.5	17.2	10.1	-	
MK5	2177	2.3	7.8	29.2	26.1	25.2	11.7	-	
	3254	2.8	8.4	31.4	25.8	24.3	10.1	-	
	4240	3.0	10.4	31.9	23.4	24.6	9.7	-	

4.2.8. Alüminium üzvi birləşməsinin tərkibinin oliqomer məhsulların molekul kütlə paylanmasına təsiri

Məlum olduğu kimi katalitik sistem komponenti kimi istifadə olunan alüminium üzvi birləşmələr (DEAX, EADX, EASX, TEA) etilenin oliqomerləşməsi reaksiyasında həm metal aktivatoru, həm də amino- və iminohidroxlorid əvəzedicilərdə ammonium hidroxlorid qrupları ilə alüminium üzvi birləşməsinin qarşılıqlı təsirindən alkilxloralüminat tipli ion maye əvəzedicili sirkonium fenolyatların əmələ gəlməsində iştirak edir. Sintez olunmuş sirkonium kompleksləri və DEAX – dən ibarət kompleks katalitik sistemlərin iştirakında, $Zr:Al = 1:(20\div 80)$ nisbətlərində etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 4.4 – də verilmişdir.

Cədvəl 4.4 – dən görüldüyü kimi həm katalizatorun aktivliyi həm də oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanması $Zr:Al$ mol nisbətindən asılı olaraq dəyişir. Belə ki, MK1 sirkonium kompleksi iştirakında $Zr:Al=1:35$ mol nisbətində katalizatorun aktivliyi 1438 q oliqomer/q Zr saat olduğu halda bu nisbəti $Zr:Al=1:80$ -ə qədər artırıqda katalizatorun aktivliyi yüksəlir və 3800 q oliqomer/q Zr saat təşkil edir. Həmçinin tərkibində 3 əvəz olunmuş aminohidroxlorid fenol və 2 əvəz olunmuş iminohidroxlorid fenol liqandları saxlayan MK2 və MK5 sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında da alüminiumun sirkoniumla olan molyar nisbətinin artırılması katalitik sistemin aktivliyinin artmasına səbəb olur. MK5 sirkonium kompleksi iştirakında $Zr/Al=1:20$ mol nisbətində katalizatorun aktivliyi 1820 q oliqomer / q Zr s təşkil edir. Analoji şəraitdə $Zr/Al=1:80$ mol nisbətində isə katalizatorun aktivliyi artaraq 3480 q oliqomer / q Zr saata bərabər olur. Katalitik sistemin komponentlərinin yeni $Zr:Al$ mol nisbətinin dəyişməsi oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasına da təsir göstərir. Cədvəl 4.4-dən görüldüyü kimi, MK1 sirkonium kompleksi iştirakında $Zr:Al$ mol nisbətinin $1:35$ – dən $1:80$ - mol nisbətinə kimi artırılması oliqomer məhsu-

lun tərkibində etilenin dimerlərinin (C_4) miqdarının 15,2% - dən 2,4%- ə qədər azalmasına səbəb olur. Belə ki, $Zr:Al=1:80$ mol nisbətində alınan oliqomer məhsul, əsasən C_6-C_{10} fraksiyasından ibarətdir və bu fraksiyanın miqdarı oliqomer məhsulun tərkibində 82,7% təşkil edir. Alüminium üzvi birləşməsinin sirkonium birləşməsinə olan mol nisbətini artırıdığında aktiv mərkəzdə Zr atomuna koordinasiya olunan alüminium üzvi birləşməsinin miqdarı artır və bu da öz növbəsində komplekslərdə sirkonium atomunda elektron sıxlığını artırır. Nəticədə $\beta - H$ eliminasiya sürəti azalır, etilenin Zr – C rabitəsinə daxil olma ehtimalı isə artır və nisbətən yüksək molekullu olefinlər əmələ gəlir. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi $Zr//Al=1:80$ mol nisbətində alınan oliqomer məhsulda $C_4 - \text{ün}$ miqdarı cəmi 2,4% təşkil edir. Həmçinin 3 əvəz olunmuş liqand saxlayan MK2 sirkonium kompleksi iştirakında da alınan oliqomer məhsulda $C_4 - \text{un}$ miqdarı 26,3% - dən 21,3% - ə qədər azalır.

Tərkibində aminohidroxlid əvəzediciləri saxlayan sirkonium fenolyat komplekslərindən fərqli olaraq tərkibində iminohidroxlid əvəzediciləri saxlayan sirkonim fenolyat (MK5) kompleksinin iştirakında alınmış oliqomer məhsulun tərkibində Zr/Al molyar nisbətini artırılması aşağı molekullu olefinlərin çıxımının artmasına səbəb olur. Belə ki, sirkoniumun alüminiuma olan mol nisbəti $Zr/Al=1/20 - \text{dən}$ $Zr/Al=1/80 - \text{nə}$ qədər artırıldıqda alınan oliqomer məhsulda $C_4 - \text{un}$ miqdarı 5,6% - dən 36,5% - ə qədər artır. MK5 – in iştirakında $Zr/Al=1/80$ mol nisbətində alınan oliqomer məhsulda C_4-C_{10} olefinlərin miqdarı 94,3 % təşkil edir. MK5 sirkonium kompleksi iştirakında, $Zr/Al=1/20$ mol nisbətində C_6-C_{10} fraksiyasının miqdarı 85,2% olduğu halda bu nisbət 1:80 – nə kimi artırılması fraksiyanın çıxımının 57,8 - ə qədər azalmasına səbəb olur.

Müəyyən edilmişdir ki, kompleks katalitik sistemin aktivliyi və oliqomer məhsulun tərkibi birgə katalizator kimi istifadə olunan alüminium üzvi birləşməsinin tərkibindən də asılıdır.

Cədvəl 4.4.

Amino- (MK1 və MK2) və iminohidrokslorid (MK5) liqandlı sirkonium kompleksləri və DEAX – dən ibarət katalitik sistemlər iştirakında sirkoniumun alüminiuma müxtəlif molyar nisbətlərdə etilenin oliqomerləşmə prosesi (reaksiya müddəti – 30 dəq, həlledici – 50 ml toluol, etilenin təzyiqi – 2,5 MPa, reaksiya temperaturu – 90°C).

Sirkonium kompleksi	Katalizatorun aktivliyi q oliqomer/ q Zr·s ⁻¹	Zr:Al mol nisbəti	Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə							
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ - C ₁₈	C ₂₀	
MK1	1438	1:35	15.2	27.1	25.1	17.2	69.4	15.4	-	
	2783	1:50	8.6	27.3	30.8	22.1	80.2	11.2	-	
	3800	1:80	2.4	25.2	32.2	25.3	82.7	14.9	-	
MK2	850	1:35	26.3	28.6	18.2	14.5	61.3	12.4	-	
	2510	1:60	23.7	25.1	21.2	17.0	63.3	13.0	-	
	3014	1:80	21.3	23.2	20.3	19.2	62.7	16.0	-	
MK5	1820	1:20	5.6	20.4	30.2	34.6	85.2	12.2	-	
	2177	1:35	7.8	29.2	26.1	25.2	80.5	11.7	-	
	3160	1:50	18.3	25.7	24.6	22.2	72.5	9.2	-	
	3480	1:80	36.5	27.2	22.3	8.3	57.8	5.7	-	

Cədvəl 4.5 – də MK1 kompleksinin müxtəlif alüminium üzvi birləşmələri - EADX, DEAX, EASX, TEA və onların müxtəlif mol nisbətərində qarşılıqlı təsirində alınan kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesinin nəticələri cədvəl 4.5-də verilmişdir [20].

Cədvəldən görüldüyü kimi tədqiqatlarda istifadə edilən MK1 kompleks katalitik sistemdə birgə katalizator kimi EADX istifadə etməklə alınan oliqomer məhsulun 60%-i qaynama temperaturu 350°C – dən yüksək, orta molekul kütləsi 317 – 390 intervalında olan yağ fraksiyasından, DEAX və EASX iştirakında alınan oliqomer məhsullar isə əsasən $\text{C}_4\text{--}\text{C}_{18}$ fraksiyasından ibarətdir. Birgə katalizator kimi TEA iştirakında isə reaksiya məhsulu bərk polietilendir [20,29]. Katalitik sistemə birgə katalizator kimi əlavə olunan alüminium üzvi birləşmələr oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasıdan başqa katalizatorun aktivliyinə də təsir göstərir və TEA iştirakında kompleks katalitik sistemin aktivlik göstəricisi yüksək olub $91000 \text{ q polimer} / \text{q Zr s}^{-1}$ təşkil edir.

Fərdi alüminium üzvi birləşmələrdən başqa MK1 sirkonium kompleksi iştirakında TEA ilə EASX – in müxtəlif molyar nisbətərində qarşılıqlı təsirindən hazırlanmış katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesində tədqiq edilmişdir.

Cədvəl 4.5.

Müxtəlif alüminium üzvi birləşmələri və MK1 sirkonium kompleksinin qarşılıqlı təsirindən alınan kompleks katalitik sistemin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi (MK 1 – in miqdarı – 0,42 mmol, reaksiya mühiti- toluol 50 ml, temperatur – 90°C).

№	Alüminium üzvi birləşmə	Al birləşməsi, mmol	$P_{C_2H_4}$, MPa	Katalizatorun aktivliyi, q oliqomer / q Zr s	Oliqomer məhsulun molekulların kütlə paylanması, %			
					C ₄	C ₆	C ₈ -C ₁₈	C ₂₀₊
1	EADX	21	2.5	378	3.5	9.8	26.7	60
2	DEAX	16	2.5	1438	15.2	22.1	59.8	-
3	EASX	17	2.5	420	41.3	15.8	35.8	7.1
4	TEA	12	2.0	91000	P o l i m e r			
5	EASX+TEA	7+2	2.5	2000	13.4	54.2	32.4	—
6	EASX+TEA	7+5	2.0	523	9.6	22.12	68.28	—
7	EASX+TEA	2+5	2.0	72000	P o l i m e r			

Cədvəldən göründüyü kimi, MK1 kompleksi və trietilalüminiumun etilalüminiumsəskvixloridlə 2 : 7 mol nisbətində qarşılıqlı təsirindən hazırlanmış kompleks katalitik sistemin işirakında alınan oliqomer məhsul əsasən C₄ və C₆ olefinlərdən ibarətdir. Bu şəraitdə alınan oliqomer məhsulda C₄ və C₆ – nın çıxımı müvafiq olaraq 13,4% və 54,2% təşkil edir. Qarışıqda trietilalüminiumun miqdarının artırılması (5 mmol TEA : 7mmol EASX) alınan oliqomer məhsulun tərkibində C₈-C₁₈ fraksiyasının miqdarının çoxalmasına səbəb olur. Bu halda 68,28 % çıxımla alınan C₈ – C₁₈ fraksiyasında C₈ – in miqdarı 44,4 % təşkil edir (təc №6). Bu zaman C₄ və C₆ – nın miqdarı nisbətən azalır və müvafiq olaraq 9,6% və 22,12% təşkil edir. Eyni zamanda qeyd etmək vacibdir ki, katalitik sistemin tərkibinə TEA birgə katalizator kimi daxil edilməsi və qarışıqda miqdarının artırılması katalizatorun aktivliyinin kəskin şəkildə artmasına və əsasən yüksək molekul kütləli polimerin alınmasına gətirib çıxardır (təc №4 və 7).

Sintez olunmuş, tərkibində müxtəlif amino– və iminohidroxlorid əvəzedicilər saxlayan calanmış ion maye liqandlı heterogenləşdirilmiş sirkonium komplekslərindən və alüminium üzvi birləşməsi kimi EADX və EASX – dən ibarət kompleks katalitik sistemlər işirakında müxtəlif karbohidrogen həlledicilər mühitində etilenin oliqomerləşməsi prosesinin tədqiqindən [24-29] alınmış nəticələr cədvəl 4.6 – da verilmişdir.

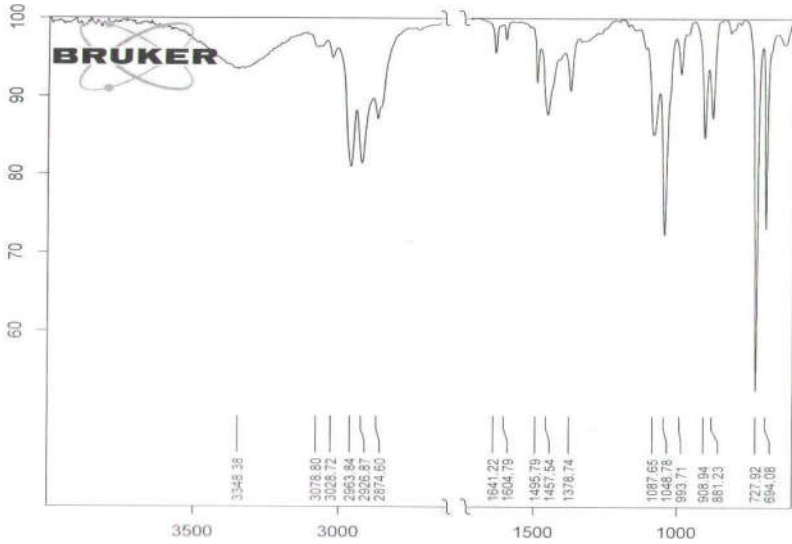
MK1 sirkonium kompleksi və EASX – dən ibarət katalitik sistemin işirakında alınmış oliqomer məhsulun 45 – 75 °C – də qaynayan fraksiyasının İQ spektri şəkil 4.14 – də verilmişdir. İQ spektrdən göründüyü kimi, 45 – 75°C – də qaynayan oliqomer məhsulda vinil qrupunun (CH₂ = CH–) deformasiya və valent rəqslərinə uyğun 908, 993 sm⁻¹ və 1641 sm⁻¹udulma zolaqları ilə yanaşı, nisbətən yüksək intensivliyə malik viniliden qrupunun (>C=CH₂) deformasiya rəqslərinə (881 sm⁻¹) uyğun udulma zolaqları müşahidə olunur.

Cədvəl 4.6.

Tərkibində amino- və iminohidroxlörüd liqandları saxlayan heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi (birgə katalizator – EADX, reaksiya temperaturu 90 °C, həlledici – 50 ml, reaksiyanın aparılma müddəti – 5 saat, təzyiq 2,5MPa, maqnit qarışdırıcısının fırlanma sürəti 2000-3000 dövr/dəq)

Zr kompleksi	Al : Zr, mol nisbəti,	Həlledici	Katalizatorun aktivliyi, q oliqomer / q Zr ·s ⁻¹	Etilenin oliqomerləşmə məhsulunun tərkibi, %			
				Dimerlər, (C ₄)	Trimerlər, (C ₆)	C ₈ – C ₁₈	C ₂₀₊
MK1	25 : 1	heptan	378	4.1	10.6	23.1	62.2
	25 : 1	xlorbenzol	450	5.0	26.5	18.5	50.0
	25 : 1	toluol	320	9.2	21.4	31.4	38.0
	25 : 1*	toluol	420	41.3	15.8	35.8	7.1
MK2	30 : 1	heptan	354	10.4	14.5	22.5	52.6
	30 : 1	xlorbenzol	502	14.2	16.8	20.2	48.8
MK3	25 : 1	heptan	385	7.2	12.3	23.5	57.0
MK4	25 : 1	heptan	1250	15.2	40.0	30.8	14.0
MK5	28 : 1	heptan	1100	5.6	62.9	25.5	6.0

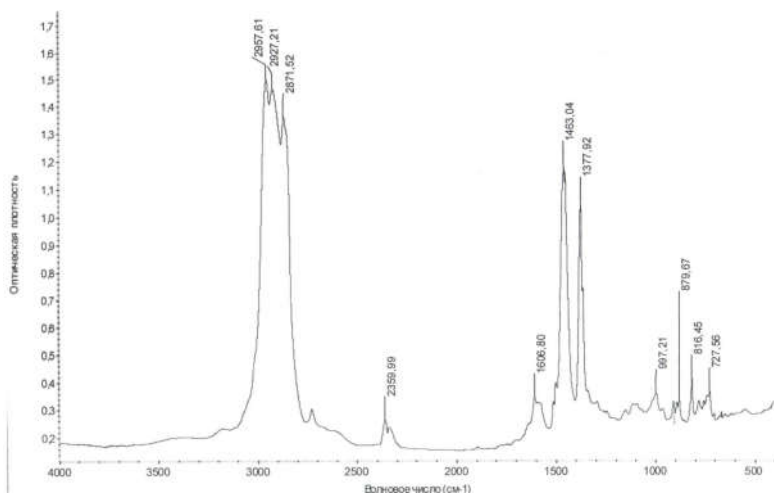
*AÜB kimi EASX istifadə olunub.



Şəkil 4.14. MK1 və EADX – dən ibarət katalitik sistem iştirakında oliqomer məhsulun 45-75⁰C – də qaynayan fraksiyanın İQ spektri

Cədvəldən görüldüyü kimi, MK1 sirkonium kompleksindən və sokatalizator kimi EADX – dən ibarət katalitik sistemin iştirakında heptan mühitində etilenin oliqomerləşməsi nəticəsində alınan oliqomer məhsulun tərkibində C₄, C₆ və C₈₋₁₈ fraksiyasının miqdarı müvafiq olaraq 4.1, 10.6, və 23.1% təşkil edir. Anaoji şəraitdə etilenin oliqomerləşməsində 62.2% çıxımla qaynama temperaturu 350⁰C – dən yüksək olan polietilen yağ fraksiyası alınır. Cədvəldən görüldüyü kimi, MK1 sirkonium kompleksi və EADX – dən ibarət katalitik sistem iştirakında alınmış 350⁰C – dən yüksək temperaturda qaynayan fraksiyanın çıxımı prosesdə istifadə olunan həlledicinin təbiətindən asılı olaraq dəyişir. Qeyd olunan katalitik sistemin iştirakında, heptan mühitində alınmış yağ fraksiyasının çıxımı 62.2% olduğu halda, etilenin oliqomerləşmə prosesini eyni şəraitdə xlorbenzol mühitində apardıqda bu fraksiyanın çıxımı 50% təşkil edir və xlorbenzol mühitində katalizatorun aktivliyi nisbətən yüksək olub 450 q oli-

qomer / q Zr s⁻¹ təşkil edir. Həmçinin 3 əvəz olunmuş aminohidroxlorid tərkibli liqand saxlayan MK2 sirkonium kompleksi və EADX - dən ibarət katalitik sistem iştirakında, heptan mühitində katalizatorun aktivliyi 354 q oliqomer / q Zr s⁻¹ olduğu halda, analogi şəraitdə xlorbenzol mühitində katalizatorun aktivliyi 502 q oliqmer / q Zr s⁻¹ təşkil edir. Bu zaman 350 °C- dən yüksək temperaturda qaynayan oliqomer fraksiyasının çıxımı 52,6% - dən 48,8% - qədər azalmış olur. MK1 sirkonium kompleksi və EADX – dən ibarət katalitik sistemin iştirakında toluol mühitində alınan oliqomer məhsuldan ayrılmış 350 °C – dən yuxarı temperaturda qaynayan fraksiyasının İQ spektri şəkil 4.15 – də verilmişdir. Spektrdən görüldüyü kimi alınan oliqomer məhsulda 1606 sm⁻¹ benzol nüvəsində C – H rabitəsinin valent, 727 – 879 sm⁻¹ və 1125 – 1175 sm⁻¹ dalğa uzunluqlarında müxtəlif əvəz olunmuş aromatik nüvələrin C – H rabitələrinin deformasiya rəqslərinə aid udulma zolaqları müşahidə olunur ki, bu da toluol mühitində birgə katalizator kimi EADX iştirakında alınan yağ fraksiyasında müəyyən miqdarda oliqoalkilləşmə məhsulunun olmasına dələlət edir.

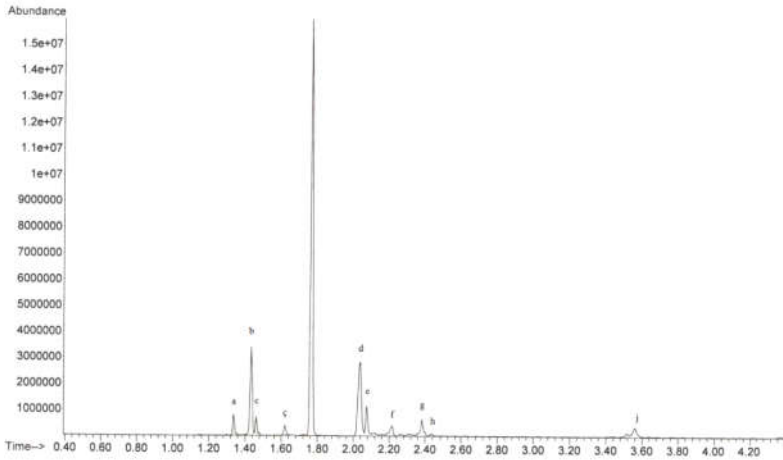


Şəkil 4.15. MK1 sirkonium kompleksi və EADX iştirakında toluol mühitində alınmış yağ fraksiyasının İQ spektri.

Cədvəldə verilmiş nəticələr alınan oliqomer məhsulun tərkibi və həm də katalitik sistemlərin aktivliyinin tərkibində müxtəlif amino- və iminohidroxlord əvəzedicilər saxlayan sirkonium komplekslərinin tərkibindən də asılı olduğunu göstərir. Tərkibində ikiəvəzolunmuş amino- hidroxlord liqandı saxlayan MK1 sirkonium kompleksindən fərqli olaraq, 3 əvəzolunmuş eyni liqandlı MK2 sirkonium kompleksinin iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulunun tərkibində polietilen yağ fraksiyasının miqdarı bir qədər azalır. Belə ki, MK2 sirkonium kompleksi iştirakında 2,5 MPa etilen təzyiqində, heptan mühitində, 90 °C reaksiya temperaturunda polietilen yağ fraksiyasının miqdarı 52,6% təşkil edir. Bu zaman C₄ və C₆ fraksiyasının miqdarı bir qədər artaraq müvafiq olaraq 10,4% və 14,5% təkil edir. Birgə katalizator kimi DEAX istifadəsi eyni şəraitdə MK3 sirkonium kompleksinin iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulunun tərkibində dimer və trimer fraksiyalarının çıxımının artmasına, C₂₀₊ fraksiyasının çıxımının isə azalmasına səbəb olur. Bu halda yağ fraksiyasının çıxımı çevrilmiş etilenə görə 57% təşkil edir. Katalitik sistemin sirkonium tərkibli komponenti kimi oksigen atomu saxlayan MK4 kompleksi iştirakında heptan mühitində katalizatorun aktivliyi 1250 q oliqomer/q Zr saat⁻¹ təşkil edir. Bu halda reaksiya məhsulu 15,2% etilenin dimerlərindən, 40% trimerlərindən, 30,8% C₈-C₁₈ fraksiyasından və 14,06% 350 °C-dən yüksək temperaturda qaynayan yağ fraksiyasından ibarət olmuşdur. Tərkibində aminohidroxlord liqandlar saxlayan sirkonium komplekslərindən fərqli olaraq iminohidroxlord əvəzedicili komplekslər iştirakında analoji şəraitdə - 2,5 MPa etilen təzyiqində, 90 °C reaksiya temperaturunda, heptan mühitində etilenin oliqomerləşmə məhsulunun tərkibində 350 °C – dən yüksək temperaturda qaynayan oliqomer fraksiyasının miqdarı azalaraq 6,0%, C₄, C₆ və C₈-C₁₈ fraksiyalarının miqdarı isə müvafiq olaraq 5,6%, 62,9% və 25,5% təşkil edir. Qeyd olunan şəraitdə katalitik sistemin aktivliyi 1100 q oliqomer/q Zr saat⁻¹ təşkil edir.










MK1 sirkonium kompleksi və EADX – dən ibarət kompleks katalitik sistem iştirakında, Zr/Al= 1:25 mol nisbətində, 2,5

MPa etilen təzyiqində, heptan mühitində alınmış oliqomer məhsulun 43 – 110 °C – də qaynayan fraksiyası kütlə spektroskopiya üsulu ilə tədqiq olunmuşdur [30]. Ayrılmış fraksiyasının kütlə spektri şəkil 4.16 – da, oliqomer məhsulun tərkibində izomerlərinin paylanması isə cədvəl 4.7 – də verilmişdir. Birgə katalizator kimi EADX iştirakında alınmış oliqomer məhsulun, dimer və trimerlərdən ibarət fraksiyanın kütlə xromatoqrammasından görüldüyü kimi, alınan oliqomerizatın tərkibində çoxlu miqdarda izoquruluşlu olefinlərdən mövcüddür. ibarətdir. Oliqomerləşmə məhsulunun trimer fraksiyasının tərkibində daxili ikiqat rabitəli olefinlər üstünlük təşkil edir. Tetramer fraksiyasında isə alfa vəziyyətdə ikiqat rabitəli, şaxəli quruluşlu olefinlərin miqdarı daha çoxdur.

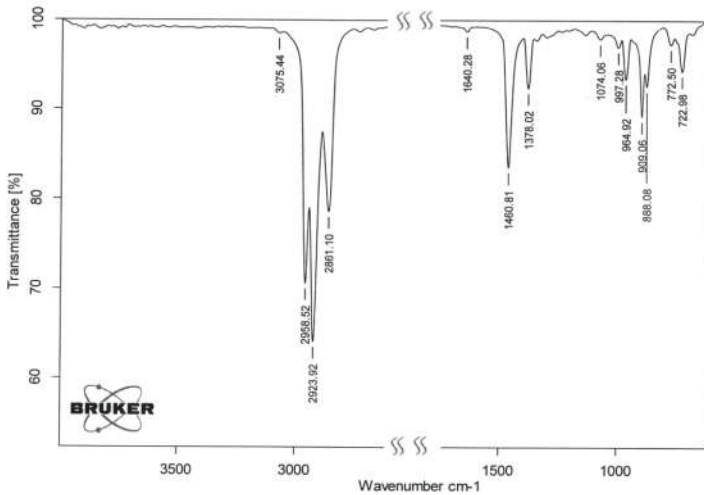


Şəkil 4.16. MK1 sirkonium kompleksi və EADX – dən ibarət kompleks katalitik sistem iştirakında alınmış oliqomer məhsulun 43 -110 °C – də qaynayan fraksiyasının kütlə xromatoqraması

MK1 sirkonium kompleksi və EADX – dən ibarət kompleks katalitik sistem iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulunun tərkibində trimer və tetramerlər

C ₆ , %					
a	b	c	ç		
5,26	27,9	1,8	4,8		
					
C ₈ , %					
d	e	f	g	h	j
36,3	11,9	3,1	6,2	-	3.1
				-	

MK1 sirkonium kompleksi və EADX – dən ibarət kompleks katalitik sistemin iştirakında alınmış oliqomer məhsulun 43-110 °C – də qaynanan fraksiyanın İQ spektri şəkil 4.17 – də verilmişdir.



Şəkil 4.17. MK1 sirkonium kompleksi və EADX – dən ibarət kompleks katalitik sistem iştirakında alınmış oliqomer məhsulun 43 -110 °C – də qaynanan fraksiyasının İQ spektri.

Alınmış oliqomer məhsulun C – H rabitəsinə xas vinil qrupunun deformasiya rəqslərinə uyğun udulma zolaqlarından (909 sm^{-1} və 999 sm^{-1}) başqa daxili olefinlərin deformasiya rəqslərinə uyğun udulma zolaqları (967 sm^{-1}) ilə xarakterizə olunduğunu göstərir. Alınmış bu nəticələr ayrılmış bu fraksiyanın kütlə xromatogrammasından alınmış nəticələr ilə uyğunluq təşkil edir.

4.2.9. Aminohidroklorid liqandlı sirkonium kompleksləri iştirakında alınmış yağ fraksiyalarının orta struktur qrup tərkibləri

Məlum olduğu kimi alüminium üzvi birləşmə kimi EADX – dən istifadə edildikdə alınan oliqomer məhsulun 50% - dən çox hissəsi yağ fraksiyasından ibarət olur. Müxtəlif aminohidroklorid liqandları saxlayan MK1, MK2 və MK3 sirkonium kompleksləri və EADX – dən ibarət modifikasiya olunmuş və modifikasiya olunmamış kompleks katalitik sistemlər iştirakında alınmış yağ fraksiyalarının molekullarının orta struktur qrup tərkibləri təyin edilmişdir [31,32]. ^1H NMR spektrlər, element analizləri və orta- molekul kütləsi əsasında müvafiq metodikaya əsasən [28,33-35] parafin (C_p) və naften (C_n) fraqmentlərində olan karbon atomlarının ədədi və faizlə miqdarı, doymuş tsikllərin molekulda orta ədədi miqdarı ($\text{K}_{\text{doy.}}$), terminal metil qruplarında (C_γ) karbon atomlarının, naften həlqəsində və parafin zəncirində olan – CH_2 – qruplarının ümumi sayı (C_β) və parafin zəncirində olan – CH_2 – qruplarının sayı ($\text{C}_{\beta p}$) hesablanmış və alınmış nəticələr cədvəl 4.8 – də verilmişdir. Cədvəldən verilmiş parafin və naften fraqmentlərində olan karbon atomlarının sayından göründüyü kimi, katalitik sistemin tərkibində modifikatorun olub və ya olmamasından asılı olaraq karbon atomlarının sayı müvafiq olaraq 16,9 – 23,6 və 4,1 – 5,9 arasında dəyişir. Naften fraqmentlərində olan karbon atomlarının sayına əsasən demək olar ki, tərkibində aminohidroklorid əvəzediciləri olan heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında alınmış yağ fraksiyasının tərkibində 4 və 6 üzvlü naften həlqələrinə malik molekullar vardır.

Cədvəl 4.8.

MK1, MK2, MK3 sirkonium kompleksləri və EADX – dən ibarət kompleks katalitik sistemlər iştirakında alınmış yağ fraksiyalarının orta qrup – struktur parametrləri (reaksiya temperaturu 90 °C, həlledici – 50 ml heptan, reaksiyanın aparılma müddəti – 5 saat, etilenin təzyiqi 2,5MPa)

Sirkonium kompleksi	MK1	MK1m	MK2	MK3	MK3m
Orta molekül çəkisi	317	390	380	336	372
Element analizi (C/H) %	86.33/14.52	85.21/14.57	85.43/14.55	85.30/14.62	85.42/14.62
Empirik formulu	C _{22,8} H _{45,6}	C _{27,7} H _{56,3}	C _{27,0} H _{54,7}	C _{23,9} H _{48,6}	C _{26,4} H _{53,8}
Karbon atom- larının sayı	5,9	4,1	4,5	4,3	3,9
	16,9	23,6	22,5	19,6	22,5
Həlqələrin sayı	1,00	0,55	0,65	0,60	0,50
Karbon atomların payı, %	74,1	85,2	83,3	82,0	85,2
	25,9	14,8	16,7	18,0	14,8
Fraqment-lərdə karbon atomlarının sayı	7,1	7,1	8,5	7,0	8,2
	15,7	15,7	18,5	16,9	18,2
	9,8	9,8	14,0	12,6	14,3

MK1m və MK3m katalitik sistemlərində Zr/M=1/5 mol nisbətində π – elektrodonor modifikator kimi duroidan istifadə olunmuşdur.

Həmçinin alınmış yağ fraksiyalarının oliqomer zəncirlərində olan naften və parafin fraqmentlərindəki karbon atomlarının faizlə miqdarı müvafiq olaraq 14,8 – 25,9% və 74,1 – 85,2% intervalında dəyişir. Terminal metil qruplarındakı karbon atomlarının sayı katalitik sistemin tərkibindən asılı olaraq 7 – 8,5 intervalında dəyişir. Göründüyü kimi, alınmış yağ fraksiyaların tərkibində olan karbohidrogen molekullarında terminal metil qruplarındakı karbon atomlarının sayının nisbətən çox olması ilə əlaqədar olaraq onların şaxələnmə dərəcəsi yüksək olur. Bu da öz növbəsində alınmış yağ fraksiyalarının özlülük indeksinin nisbətən aşağı olmasına səbəb olur. Yağ molekullarının naften həlqəsində və parafin zəncirində olan –CH₂- qruplarının sayı və parafin zəncirində olan -CH₂- qruplarının sayı müvafiq olaraq 15,7-19,3 və 9,8-15,2 arasında dəyişir.

Alınan yağ fraksiyasının quruluşu ¹³C NMR spektral üsul vasitəsilə analiz edilərək müəyyən edilmişdir ki, oliqomer molekulların spektrlərində terminal metil, gem – dimetil, metilen və alkil zəncirindəki metin qruplarına və naften həlqələrinə aid kimyəvi sürüşmə siqnalları müşahidə olunur. Naften quruluşuna aid siqnalların indentifikasiyası əsasında müəyyən edilmişdir ki, MK1 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış yağ fraksiyası tərkibində müxtəlif vəziyyətlərdə əvəzediciləri olan 5 və 6 üzvlü naften həlqələri saxlayır. Aparılmış tədqiqatlar əsasında amino-hidrokslorid əvəzediciləri olan heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat kompleksləri və EADX – dən ibarət katalitik sistemlər iştirakında tərkibində sirkonium saxlayan metal üzvi katalitik mərkəzlərdə ardıcıl və paralel oliqomerləşmə, izomerləşmə və tsiklləşmə reaksiyaları nəticəsində zəncirdə naften həlqələri saxlayan, şaxəli quruluşa malik karbohidrogen molekulları alındığı müəyyən edilmişdir. Alınmış yağ fraksiyalarında karbohidrogen molekulları izoquruluşa malik, naften həlqələri saxladığına görə nisbətən aşağı özlülük indeksinə malik olur.

4.2.10. Heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat komplekslərinin etilenin oliqomerləşmə prosesində təkrar istifadəsi

Tərkibində amino- və iminohidroqlorid əvəzedicilər saxlayan heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat əsaslı kompleks katalitik sistemlərin etilenin oliqomerləşmə prosesində aktivliklərinin və stabilliklərinin saxlanması və onların alınan oliqomer məhsuldan asanlıqla – sadə dekantasiya yolu ilə ayrılmasının mümkünlüyü bu katalizatorları etilenin oliqomerləşmə prosesində təkrar istifadə etməyə imkan verir. Sintez olunmuş sirkonium komplekslərinin iştirakında eyni katalizatorun iştirakında eyni şəraitdə etilenin oliqomerləşməsi prosesi bir neçə dəfə təkrar olunmuşdur [36]. Bu məqsədlə alınan oliqomer məhsul sadə dekantasiya yolu ilə katalizatorndan ayrıldıqdan sonra aktovlakda qalan katalizatorun üzərinə lazım olan miqdarda həlledici və aktivator kimi istifadə olunan DE-AX əlavə olunaraq etilenin oliqomerləşməsi prosesi təkrar aparılmışdır. MK1 və MK5 sirkonium komplekslərinin eyni şəraitdə etilenin oliqomerləşməsi prosesinin 3 tsiklində təkrar istifadə edilməsi zamanı alınmış nəticələr cədvəl 4.9 – da verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi etilenin oliqomerləşməsinin 3 tsiklində təkrar istifadə olunan MK1 və MK5 sirkonium komplekslərinin katalitik aktivlikləri çox cüzi miqdarda dəyişmişdir. Belə ki, MK1 və MK5 kompleksləri iştirakında katalizatorun aktivliyi etilenin oliqomerləşməsi prosesində 3 tsikldə müvafiq olaraq $1438 \div 1312$ q oliqomer/ q Zr s^{-1} və $2117 \div 2065$ q oliqomer/ q Zr $\cdot s^{-1}$ intervalında dəyişmişdir.

Göründüyü kimi etilenin oliqomerləşməsində təkrar istifadə olunan MK1 və MK5 sirkonium komplekslərinin iştirakında alınan oliqomer məhsulların tərkibi cədvəldən görüldüyü kimi, tsikllərin sayından asılı olaraq az miqdarda dəyişir. Belə ki, MK1 iştirakında C_4 – ün miqdarı oliqomerləşmə prosesinin 3 – cü tsiklində 15,8% - dən 18,4% - ə qədər artmışdır. Alınan C_6 - C_{18} oliqomerlərin isə molekul kütlə paylanması çox az

dəyişiklik müşahidə edilmişdir. Eyni ilə tərkibində iminohidroxlid əvəzedicisi olan MK5 kompleksi iştirakında alınmış oliqomer məhsulun tərkibində C₄ – ün miqdarı 6,8% - dən 11% - ə qədər artmış C₆-C₁₈ oliqomerlərin isə molekul kütlə paylanması demək olar ki, heç bir dəyişiklik müşahidə olunmur.

Cədvəl 4.9.

MK1 və MK2 komplekslər və DEAX – dən ibarət katalitik sistemlərin iştirakında etilenin təkrar oliqomerləşmə prosesinin nəticələri (reaksiya şəraiti: 0,42mmol sirkonium kompleksi (MK1 və MK5), reaksiya vaxtı-30 dəq, Zr:Al=1:35 mol nisbəti, etilen təzyiqi 2,5 MPa, həlledici-50 ml toluol, aktivlik – q oliqomer / q Zr s⁻¹).

Sirkonium kompleksi	Aktivlik, q oliqomer / q Zr s ⁻¹	Oliqomer məhsulun paylanması %				
		C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈
MK1	1438	15.8	27.5	25.8	16.2	15.3
MK1	1386	17.1	26.8	24.8	17.1	14.2
MK1	1312	18.4	28.2	24.6	16.5	12.3
MK5	2177	6.8	29.2	26.1	25.2	12.7
MK5	2100	8.9	28.6	25.8	24.7	12
MK5	2065	11	28.2	25.2	23.9	11.7

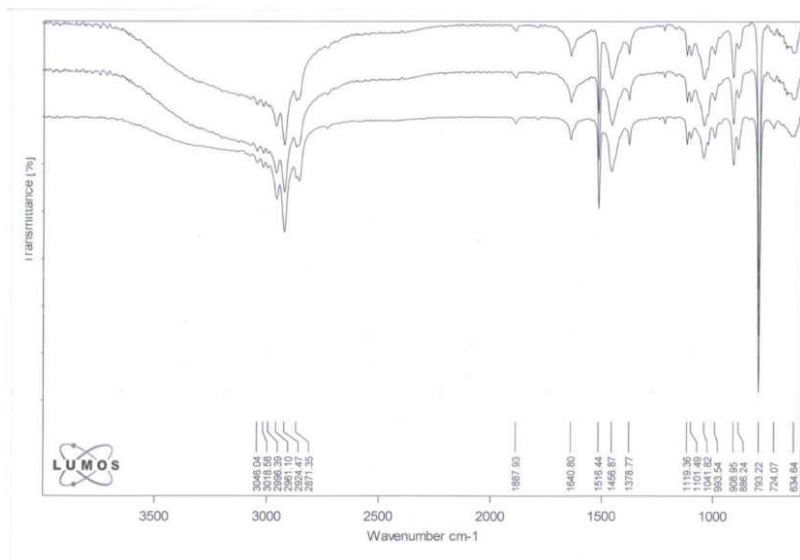
Tərkibində aminohidroxlid əvəzedici qruplar saxlayan MK1 sirkonium kompleksi iştirakında etilenin 3 tsikldə təkrar oliqomerləşməsindən alınan oliqomer məhsulların İQ spektrləri və olefinlərə aid udulma zolaqlarının optiki sıxlıqları müvafiq olaraq şəkil 4.18 – də və cədvəl 4.10 – da verilmişdir. Spekrtdən və cədvəldən görüldüyü kimi, oliqomerləşmənin tsiklindən asılı olaraq alınan oliqomer məhsulun tərkibi dəyişir. Oliqomerləşmənin 1 – ci tsiklində alınan oliqomer məhsulda vinilidenlərə uyğun gələn C – H rabitəsinin defor-

masiya rəqslərinə aid udulma zolaqlarının optiki sıxlıqları $D_{886}=0.032$ - yə, oliqomerləşmənin 3 – cü tsiklində alınmış oliqomer məhsulda bu fraqmentlərə aid müvafiq udulma zolağının optiki sıxlığı azalaraq $D_{886}=0.018$ - ə bərabər olur. MK1 – in iştirakında daxili olefinlərə uyğun udulma zolaqlarının (967 sm^{-1}) optiki sıxlığı $D_{967}=0,006$ olub, oliqomerləşmənin 3 – cü tsiklində isə müvafiq udulma zolaqları aid pik müşahidə olunmur. Eyni zamanda MK1 sirkonium kompleksi üzərində oliqomerləşmə prosesi təkrar aparıldıqda alınan α - olefinlərin vinil qrupunun deformasiya rəqslərinə uyğun udulma zolaqlarının 908 sm^{-1} və 993 sm^{-1} optiki sıxlıqları müvafiq olaraq 0.048 – dən 0.061 - ə və 0.020 – dən 0.038 - ə qədər artmışdır. Həmçinin α – olefinlərin vinil qruplarının C – C rabitəsinə uyğun 1641 sm^{-1} valent rəqslərinə uyğun udulma zolaqlarının optiki sıxlığı cəmi $D_{1641}= 0.022$ – dən $D_{1641}=0.039$ – a qədər artmışdır.

Cədvəl 4.10.

MK1 sirkonium kompleksinin iştirakında etilenin təkrar oliqomerləşməsi yolu ilə alınmış olefinlərə aid udulma zolaqlarının optiki sıxlıqları (reaksiya şəraiti: 0,42mmol sirkonium kompleksi, reaksiya vaxtı-30 dəq, Zr:Al=1:35 mol nisbəti, etilen təzyiqi 2,5 MPa, həlledici-50 ml toluol)

№	D_{886}	D_{908}	D_{967}	D_{993}	D_{1387}	D_{1457}	D_{1641}
1	0.032	0.048	0.006	0.020	0.027	0.054	0.022
2	0.024	0.055	0.002	0.030	0.050	0.055	0.032
3	0.018	0.061	-	0.038			0.039



Şəkil 4.18. MK1 sirkonium kompleksinin iştirakında etilenin təkrar oliqomerləşməsi yolu ilə alınmış olefinlərin İQ spektrləri (reaksiya şəraiti: 42 μ mol sirkonium kompleksi (MK1), reaksiya vaxtı-30 dəq, Zr:Al=1:35 mol nisbəti, etilen təzyiqi 2,5 MPa, həlledici-50 ml toluol).

Beləliklə müəyyən edilmişdir ki, etilenin oliqomerləşməsi prosesində XAO görə yüksək selektivliyə malik sirkonium əsasında katalizatorları heterogenləşdirməklə bir neçə dəfə təkrar istifadə etmək mümkündür. Bu zaman alınan oliqomer məhsulun tərkibində və katalizatorun aktivliyində əsaslı dəyişiklik müşahidə olunmur. Heterogenləşdirilmiş sirkonium əsasında kompleks katalitik sistemlər etilenin oliqomerləşməsi prosesində təkrar istifadə zamanı alınan oliqomer məhsul əsasən xətti α – olefinlərdən ibarət olur.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Lamb M.J., Apperley D.C., Watson M.J., Dyer P.W. The Role of Catalyst Support, Diluent and Co-Catalyst in Chromium Mediated Heterogeneous Ethylene Trimerisation // *Top. Catal.*, 2018, vol.61, p.213–224.

2. Fallahi M., Ahmadi E., Ramazani A., Mohamadnia Z. Trimerization of ethylene catalyzed by Cr-based catalyst immobilized on the supported ionic liquid phase // *J. Organomet. Chem.*, 2017, vol.848, p.149–158.

3. Müller T., Dixon J.T., Haumann M., Wasserscheid P. Trimerization and tetramerization of ethylene in continuous gas-phase reaction using a Cr-based supported liquid phase catalyst // *React. Chem. Eng.*, 2018, №4, p.131–140.

4. Gao X., Wang M., Chen Y., Sun Y., Dong B., Jiang T. Biphasic trimerization of ethylene with diphosphinoamine/ chromium(III) / methylaluminumoxane immobilized in organochloroaluminate ionic liquid // *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2014, vol.113, p.159–167.

5. Goetjen T.A., Zhang X., Liu J., Hupp J.T., Farha O.K. Metal–Organic Framework Supported Single Site Chromium (III) Catalyst for Ethylene Oligomerization at Low Pressure and Temperature // *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, №7, p.2553–2557.

6. Liu S.Y., Zhang Y., Han Y., Feng G.L., Gao F., Wang H., Qiu P. Selective Ethylene Oligomerization with Chromium-Based Metal Organic Framework MIL-100 Evacuated under Different Temperatures // *Organometallics*, 2017, vol.36, p.632–638.

7. Белов Г.П. Олигомеризация олефинов под действием цирконийсодержащих катализаторов // *Нефтехимия*, 1994, т.34, № 2, с.

8. Ханметов А.А. Олигомеризация этилена а присутствии каталитических систем на основе четыреххлористого циркония, нанесенного на γ - оксид алюминия // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*, 2005, т.22(3), с.65-70.

9. Кулиев Р.Ш., Ахмедов В.М., Ханметов А.А. и др. получение полиэтиленового масла // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1986, №6, с.14-15.

10. Кулиев Р.Ш., Ахмедов В.М., Ханметов А.А. Синтез и исследование гетерогенизированного Zr – содержащего комп-

лексного катализатора для получения полиэтиленового масла // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1990, №2, с.37-38.

11. Кулиев Р.Ш., Ахмедов В.М., Ханметов А.А. и др. получение полиэтиленового масла в присутствии гетерогенизированного цирконийсодержащего катализатора // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1989, №11, с.18-20.

12. А.С.10732279 СССР, 1984. Кулиев Р.Ш., Ахмедов В.М., Абасова Т.К. Способ получения синтетического масла.

13. А.С. 1214733 СССР, 1986. Кулиев Р.Ш., Ахмедов В.М., Ханметов А.А., Гасанова Р.З. Способ получения синтетического смазочного масла.

14. Кулиев Р.Ш., Ахмедов В.М., Ханметов А.А. Олигомеризация этилена в присутствии ацетилацетоната циркония, нанесенного на фосфорилированный оксид алюминия и алкилалюминийгалогенида, *Нефтехимия*, 1988, т.28, №4, с.503-506.

15. Walter K. Olefin polymerization catalyzed by metallocenes // *Advances in Catalysis*, 2001, vol.46, p.89-159.

16. Patent I 2008 0048 AZ, 2008. Azizov, A. H., Aliyeva, R. V., Bagirova, Sh. R., Mamedova, R. Z., Kalbaliyeva, E. S., Azizbeili, G. R., Khanmetov, A. A., Guliyev, B. V. Etilenin (so)polimerləşməsi üçün təkmərkəzli katalizatorların alınma üsulu.

17. Khanmetov A.A., Azizov A.H., Khamiyev M.J., Aliyeva R.V., Aliyev B.M. The synthesis and catalytic properties of the zirconium complexes with «grafted» ionic liquid / Molten salts and ionic liquids XXV, Tallin, Estonia 2014, p.79.

18. Khamiyev M.J., Azizov A.H., Khanmetov A.A., Alieva R.V., Mammadov A.M. Synthesis and investigation of zirconium complexes with "grafted" ionic - liquid type containing amino- and iminohydrochloride ligands // *Azerbaijan Chemical Journal*, 2016, № 1, p.54-59.

19. Xamiyev M., Şahmuradov S., Şirinova F. Sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi // *Proceedings of Azerbaijan High Technical Educational Institutions*, 2024, vol.38(3), s.21-30.

20. Xamiyev M.C. Calanmış ion maye liqandlı Zr – əsaslı katalitik sistemlərin iştirakında etiləndən yüksək olefinlərin və yağların alınması, kimya üzrə fəlsəfə doktorluğu dissertasiyası, Bakı-2017.

21. Khamiyev M.J., Azizov A.H., Khanmetov A.A., Alieva R.V. Oligomerization of ethylene in the presence of heterogenized complex

catalytic systems based on ionic liquid-type substituted zirconium phenolates // *Applied organometallic chemistry*, 2016, vol.31(9), p.e3692.

22. Xamiyev M.C., Əzizov A.H., Xanmətov Ə.Ə., Məmmədov A.M., Əliyeva R.V. Tərkibində amino- və iminohidroxlid əvəzedicilər saxlayan sirkonium komplekslərinin NMR və İQ spektroskopiyası vasitəsilə tədqiqi / Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri, III Respublika konfransının materialları, Sumqayıt, 2015, s.11-14.

23. Xamiyev M.C., Xanmətov A.A., Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Calanmış ion maye liqandlı Zr kompleksləri əsaslı kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi / Akademik S.D.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi – praktiki konfransının materialları, Bakı, 2014, I cild, s.98-99.

24. Xamiyev M.C., Xanmətov A.A., Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Əliyev B.M. Tərkibində ion maye əvəzediciləri olan Zr fenolyatları əsasında kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulunun yağ fraksiyasının NMR və spektroskopiya üsulu ilə tədqiqi / “Fundamental və tətbiqi elmlərin (yer, texnika və kimya elmləri) aktual problemlərinin həllində multidissiplinar yanaşmanın rolu”, Bakı, 2014, s.361-363.

25. Xamiyev M.C., Xanmətov Ə.Ə., Əliyeva R.V. Etilenin Bis-[N-2-piperidinilhidroxlid metil (4-metil fenolato)] sirkonium dixlorid iştirakında oliqomerləşməsi / IX Бакинская международная Медалиевская конференция по нефтехимии, Баку, 2016, с.48.

26. Xamiyev M.C., Xanmətov Ə.Ə., Əzizov A.H., Quliyev A.D., Əliyeva R.V. Tərkibində amino- və iminohidroxlid qrupları saxlayan sirkonium fenolyatların rentgenfaza analizi və onların iştirakında etilenin oliqomerləşməsi / M.Na ğiyev adına kataliz və Qeyri – Üzvi Kimya İnstitutunun 80 – illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı, Bakı, 2016, s.186 -187.

27. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Хамиев М.Д., Алиева Р.В., Ахмедбекова С.Ф. Олигомеризация этилена в присутствии комплексных каталитических систем на основе соединений циркония с лигандами, содержащими «ионно-жидкостные» заместители // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2014, №3, с.17-23.

28. Azizov A.H., Khamiyev M. J., Khanmetov A.A., Alieva R.V., Aliyev B.M., Ahmedbekova S.F. Oligomerization of the

ethylene in the presence of new heterogenized Zr-containing complex catalytic systems // *European Chemical Bulletin*, 2015, № 4, p.503-511.

29. Велиева Ф., Ханметов А., Хамиев М., Джафаров Р., Алиева Р. Оптимизация процесса получения полиэтиленового масла олигомеризацией этилена в присутствии Zr-содержащей комплексной каталитической системы // *Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology*, 2017. Vol.1, №1, s.7-11.

30. Ханметов А.А., Хамиев М.Д., Алиева Р.В., Кулиев А.Д. Продукта олигомеризации этилена в присутствии каталитических систем на основе фенолятов циркония с аминоксидохлоридными заместителями / Олигомеры-2015, Сборник тезисов докладов в международной конференции-школы по химии и физико-химии олигомеров, 01 – 06 июня, Волгоград, 2015, p.211.

31. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Хамиев М.Д., и др. Олигомеризация этилена в присутствии ионно-жидкостных Zr -содержащих комплексных каталитических систем / Всероссийская конференция с международным участием “Современные достижения химии неопределенных соединений: алкинов, аренов и гетероатомов”, Санкт-Петербург 2014, с.192.

32. Khanmetov A.A., Khamiyev M.J., Azizov A.H. Complex Catalytic Systems on Based of Zirconium Phenolates Containing Amino Hydrochloride Substituents for Oligomerization of the Ethylene / 1st International Turkic World Conferance on Chemical Sciences and Technologies (itwccst), Sarajevo Bosnia-Herzegovina, 2015, p.126.

33. Азизов А.Г., Хамиев М.Д., Ханметов А.А., и др. Исследование структурно – группового состава и свойств масляных фракций продуктов олигомеризации этиленов в присутствии комплексных каталитических систем на основе фенолятов циркония с аминоксидохлоридными заместителями и $C_2H_5AlCl_2$ // *AMEA Polimer materialları institutunun tədqiqatları*, 2014, с.5-15.

34. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Хамиев М.Д., Алиева Р.В. Олигомеризация этилена в присутствии комплексных каталитических систем на основе фенолятов циркония с ионно-жидкостными заместителями и исследование структурно-группового состава продукта / *Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş “Müasir kimyanın və*

biologiyanın aktual problemləri elmi- praktik konfrans”, Gəncə 2015, II hissə, s.102-106.

35. Ханметов А.А., Хамиев М.Д., Алиева Р.В., Азизов А.Г., Маммедли Р.З. Получение нафтено-парафиновых синтетических углеродных масел олигомеризацией этилена / Akademik Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqarlar və reagentlər” mövzusunda respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2015, s.88.

36. Xamiyev M.C., Xanmətov Ə.Ə., Əzizov A.H., Quliyev A.D., Əliyeva R.V., Əhmədbəyova S.F. Calanmış ion maye liqandlı sirkonium fenolyat əsaslı heterogenləşdirilmiş kompleks katalizatorlar iştirakında etilenin təkrar oliqomerləşməsi prosesinin tədqiqi / Gənc alimlərin I beynəlxalq elmi konfransı, Gəncə, 2016 , s.365-369.

**XAMİYEV MƏTLƏB CAHANGİR OĞLU
İBRAHİMOVA MİNAVƏR CƏFƏR QIZI
ƏLİYEVƏ REYHAN VƏLİ QIZI**

**ETİLENİN KATALİTİK
OLİQOMERLƏŞMƏSİ PROSESLƏRİ**

Kompüter tərtibçisi: *Nasir Alışanlı*
Bədii tərtibat: *Şəlalə Məmməd*

Formatı 60x84 $\frac{1}{16}$. Həcmi 18,5 ç.v.
Tirajı 100

Kitab “Ziya LTD” MMC tərəfindən
hazır diapozitivlərdən istifadə
olunmaqla çap edilmişdir.