

UOT 665.612.2-027.22

## Tərkibində alüminium saxlayan katalitik komplekslərin iştirakı ilə pirokondensatın oliqomerləşdirilməsi prosesi

K.M. Axundova, k.ü.f.d.  
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Elektron ünvan: kenul.qasimova@gmail.com

*Alüminium və 1,2-dixloretan əsasında sintez edilmiş katalitik kompleks və onun Ni(II), Mn(II), Fe(III) xloridləri ilə modifikasiyalarının iştirakında pirokondensatın oliqomerləşmə prosesi tədqiq edilmişdir. Bimetallik katalitik komplekslərin iştirakında pirokondensatın oliqomerləşməsi zamanı katalizatorun qatılığının 1-dən 0.5 % kütləyə qədər azaldılmasına, eyni zamanda alınan neft-polimer qatranlarının fiziki-mexaniki xassələrinin yaxşılaşdırılmasına nail olunmuşdur.*

*Açar sözlər: bimetalik katalitik kompleks, pirokondensat, oliqomerləşmə, neft-polimer qatranı.*

Neft-kimya sənayesində karbohidrogen (KH) xammalının pirolizi vasitəsilə etilen və propilenin istehsalı zamanı məqsədyönlü məhsullarla yanaşı, tərkibində doymamış və aromatik birləşmələr saxlayan maye məhsullar alınır. Pirolizin maye məhsullarını səmərəli emal etməklə EP-300 qurğusunun texniki-iqtisadi göstəricilərini yaxşılaşdırmaq və etilenin dəyərini 20–30 % azaltmaq mümkündür [1, 2]. Alüminium və 1,2-dixloretan əsasında alkiləşmə, oliqomerləşmə proseslərinin həyata keçirilməsi üçün effektiv katalitik kompleks (KTK) sintez edilmiş və onun iştirakı ilə doymamış birləşmələrdən təmizlənmiş pirokondensatdan benzol fraksiyasının tullantısız ayrılması və təmiz benzolun alınması prosesinin texnoloji sxemi hazırlanmışdır [3–5]. Pirokondensatın emalı üçün istifadə olunan katalizatorun aktivliyinin yüksəldilməsi və alınan qatranların keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması ilə prosesin səmərəliyinin artırılması üçün yeni bimetalik KTK sintez edilmişdir. Bimetallik KTK-ların sintezi və analizi istiqamətində tədqiqat işləri aparılmışdır [6–8].

Məqalədə alüminium və 1,2-dixloretan

əsasında alınmış katalizatorun müxtəlif keçid metal birləşmələri ilə modifikasiyalarının iştirakında pirokondensatın emal prosesinin nəticələri verilmişdir.

KTK və bimetalik KTK-ların iştirakı ilə pirokondensatın oliqomerləşdirilməsi prosesinə temperatur, reaksiya müddəti, katalizatorun qatılığı və onun komponentlərinin Al:Me (mol) təsiri öyrənilmişdir. Bu məqsədlə temperatur 30–80 °C, katalizatorun miqdarı 0.1–2.0 % kütlə, reaksiya müddəti 20–180 dəq. olmaqla oliqomerləşmə prosesi aparılmış və optimal şərait seçilmişdir. Bunun üçün ilkin xammal kimi Sumqayıt şəhərindəki “Etilen-Polietilen” zavodunun EP-300 sənaye qurğusunda aşağı oktanlı birbaşa distillə benzinlərinin pirolizindən alınan və tərkibində doymamış KH-lərin miqdarı – 32.0 % kütlə olan pirokondensat ( $T_{\text{qay}}=30\text{--}200$  °C) istifadə edilmişdir. Pirokondensatın oliqomerləşmə prosesi məlum metodikaya əsasən aparılmışdır [9].

Katalizatorun qatılığı 0.5 % kütlə, reaksiya temperaturu 70 °C, reaksiya müddəti 60 dəq. hesablanmış bimetalik katalitik sistemlərin

Katalizator	Emaldan sonra		Orta molekül kütləsi	Yumşalma temperaturu, °C
	NPQ-nin çıxımı, %	Doymamış KH-lərin miqdarı, % kütlə		
KTK	86.0	1.19	700	85
KTK/FeCl <sub>3</sub>	4:1	60.0	770	94
	8:1	97.9	1000	96
	12:1	95.7	960	93
	16:1	90.4	850	89
KTK/MnCl <sub>2</sub>	4:1	61.1	780	86
	8:1	98.1	1100	99
	12:1	96.9	890	94
	16:1	91.6	780	93
KTK/NiCl <sub>2</sub>	4:1	64.4	786	86
	8:1	99.4	1200	110
	12:1	97.8	910	97
	16:1	96.7	800	95

Cədvəl 2

Temperatur, °C	Doymamış KH-lərin miqdarı, % kütlə			
	KTK	KTK/FeCl <sub>3</sub>	KTK/MnCl <sub>2</sub>	KTK/NiCl <sub>2</sub>
30	13.30	7.45	5.96	5.0
40	10.90	5.94	4.98	3.80
50	7.67	3.94	2.78	2.20
60	3.20	1.75	0.86	0.61
70	1.19	0.54	0.43	0.30
80	0.96	0.34	0.28	0.13

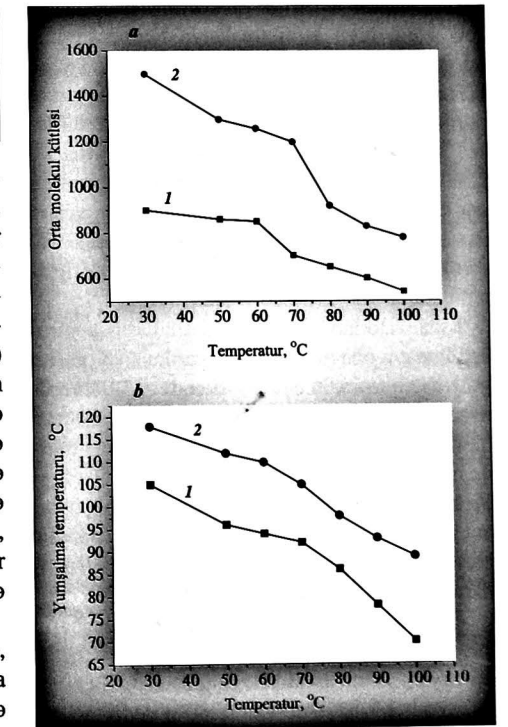
iştirakı ilə pirokondensatın oliqomerləşmə prosesinə Al:Me mol nisbətinin təsiri öyrənilmişdir.

Cədvəl 1-də verilmiş nəticələrdən görünür ki, bimetalik sistemlər Al:Me=8:1 mol nisbətində KTK ilə müqayisədə daha yüksək aktivlik göstərərək, doymamış KH-lərin konversiyasının və alınan neft polimer qatranlarının (NPQ) orta molekül kütləsinin yumşalma temperaturunun yüksəlməsinə gətirib çıxarır. Sonrakı təcrübələrdə bimetalik komplekslər 8:1 mol nisbətində götürülüb. Bu nisbətdə KTK/NiCl<sub>2</sub> iştirakı ilə doymamış KH-lərin miqdarının 0.30 % kütləyə qədər, KTK/MnCl<sub>2</sub> iştirakı ilə 0.43 % kütlə, KTK/FeCl<sub>3</sub> iştirakı ilə 0.54 % kütləyə qədər azalması müşahidə olunur. Bu halda KTK ilə emaldan sonrakı doymazlıq 1.19 % kütlədir.

Cədvəl 2-də katalizatorun qatılığı 0.5% kütlə, reaksiya müddəti bir saat götürülərək, reaksiya temperaturunun pirokondensatın oliqomerləşmə prosesinə təsiri verilmişdir.

Məlum olmuşdur ki, temperaturun yüksəldilməsi pirokondensatın oliqomerləşmə prosesinin gedişinə müsbət təsir göstərir. Temperaturu 30-dan 80 °C-yə qədər artırıqda doymamış KH-lərin miqdarı KTK-nın iştirakı ilə 13.30-

dan 0.96 % kütləyə, KTK/FeCl<sub>3</sub>, KTK/MnCl<sub>2</sub> və KTK/NiCl<sub>2</sub>-də isə müvafiq olaraq, 7.45-dən 0.34 % kütləyə, 5.96-dan 0.28 % kütləyə, 5.0-dən 0.13 % kütləyə qədər azalır.



Katalizatorların iştirakı ilə alınan NPQ-nin orta molekül kütləsi (a) və yumşalma temperaturunun (b) reaksiya temperaturundan asılılıq qrafiki: 1, 2 – uyğun olaraq KTK və KTK/NiCl<sub>2</sub>

Şəkilde KTK və KTK/NiCl<sub>2</sub> katalizatorlarının

Göstəricilər	Katalizator	Katalizatorun qatılığı, % kütlə					
		0.3	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0
Doymamış KH-lərin miqdarı, % kütlə	KTK KTK/NiCl <sub>2</sub>	4.80	1.19	1.0	0.5	0.2	0.18
		1.43	0.3	0.04	0.02	0.01	0.0
NPQ-nin çıxımı, % kütlə	KTK KTK/NiCl <sub>2</sub>	78.0	94.2	96.8	98.3	98.5	98.7
		98.1	99.3	99.8	99.9	99.96	100
Molekul kütləsi	KTK KTK/NiCl <sub>2</sub>	800	700	670	540	490	400
		2000	1200	1050	900	780	650
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	KTK KTK/NiCl <sub>2</sub>	1.03	1.2	1.25	1.32	1.46	1.54
		1.0	1.06	1.11	1.19	1.21	1.23
Yumşalma temperaturu, °C	KTK KTK/NiCl <sub>2</sub>	98	85	79	74	68	62
		150	110	100	97	85	80
Rəng, mq Y <sub>2</sub> /100ml	KTK KTK/NiCl <sub>2</sub>	30	50	55	59	63	67
		15	30	33	40	42	45
Sıxlıq, kq/m <sup>3</sup>	KTK KTK/NiCl <sub>2</sub>	1.2	0.94	0.9	0.78	0.71	0.6
		2400	1190	1000	850	800	730

Cədvəl 4

Reaksiya müddəti, dəq.	Doymamış KH-lərin miqdarı, % kütlə			
	KTK	KTK/FeCl <sub>3</sub>	KTK/MnCl <sub>2</sub>	KTK/NiCl <sub>2</sub>
20	10.6	8.7	6.8	5.9
30	7.4	5.4	4.9	3.1
40	4.5	3.2	2.7	1.8
60	1.19	0.54	0.43	0.3
90	1.0	0.46	0.32	0.26
120	0.9	0.34	0.28	0.24
140	0.7	0.30	0.24	0.22
160	0.52	0.25	0.22	0.2
180	0.49	0.2	0.19	0.15

İştirakı ilə alınan NPQ-nin orta molekulyar kütləsi və yumşalma temperaturunun reaksiya temperaturundan asılılığı göstərilmişdir. Şəkil-dən görüldüyü kimi, reaksiya temperaturunu 30-dan 100 °C-yə qədər yüksəltəndə KTK və KTK/NiCl<sub>2</sub> iştirakında pirokondensatın oliqomerləşməsindən alınan NPQ-nin orta molekulyar kütləsi müvafiq olaraq, 900-dən 540-a və 1500-dən 780-ə qədər, yumşalma temperaturu isə 105-dən 70-ə, 118-dən 89-a qədər azalır. Bu səbəbdən bimetalik KTK-nin iştirakı ilə pirokondensatın emalı prosesi üçün optimal temperatur 70 °C hesab olunur.

Katalizatorların müxtəlif qatılıqlarında pirokondensatın oliqomerləşməsi aparılmış və onların bu prosese təsirinə nəticələri cədvəl 3-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, katalizatorun qatılığının müəyyən həddə qədər artırılması doymamış KH-lərin konversiya dərəcəsini artırır. Bu zaman alınan oliqomerlərin orta molekulyar kütləsi və yumşalma temperaturunun azalması polidispersliyin isə artması müşahidə olunur. KTK/NiCl<sub>2</sub> ilkin KTK-ya nisbətən aşağı – 0.5 % qatılığında aktivlik göstərərək, pirokondensatın tərkibindəki doymamış KH-lərin miqdarını 0.3 % kütləyə qədər azaldır və alınan NPQ-nin molekulyar kütləsini 700-dən 1200-ə qədər artırır. Qatılığın 1.5–2.0 % kütləyə qədər sonrakı artımı doymamış KH-lərin konversiyasına gətirib çıxarır və nəticədə pirokondensatın emalı prosesi üçün katalizatorun optimal qatılığı 0.3–0.5 % kütlə təşkil edir.

İlk 30 dəq-də modifikasiya olunmuş KTK

ilə doymamış KH-lərin 83–90 %-i oliqomerləşdiyi halda, KTK ilə bu göstərici 76.9 %-dir (cədvəl 4). Bir saat müddətində oliqomerləşmə prosesi başa çatır. Bu müddət ərzində ilkin KTK-nin iştirakı ilə pirokondensatın tərkibində çevrilməyə uğramayan doymamış KH-lərin miqdarı 1.19, quru qalıqın çıxımı isə 30.81 % kütlə olduğu halda, bimetalik komplekslərin iştirakı ilə bu göstəricilər müvafiq olaraq 0.54–0.3 və 31.46–31.7 % kütlə təşkil edir. Bir saatdan sonra doymamış KH-lərin miqdarı cüzi dəyişir.

KTK və bimetalik komplekslərin iştirakı ilə pirokondensatın oliqomerləşməsindən alınan NPQ-nin həlledici solventdə 50 %-li məhlulunun örtükəmələgətirici kimi fiziki-mexaniki xassələri öyrənilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 5-də verilmişdir.

Kation tipli katalizatorlardan fərqli olaraq, bimetalik komplekslərdə keçid metalların təsiri ilə kation tipli aktiv mərkəzlər ion-koordinasiya tip bimetal mərkəzlərlə əvəz edilir və bu səbəbdən proses anion-koordinasiya mexanizmi

Göstəricilər	Nümunələr			
	KTK	KTK/NiCl <sub>2</sub>	KTK/MnCl <sub>2</sub>	KTK/FeCl <sub>3</sub>
Boyanın rəngi	Qəhvəyi	Açıq-sarı	Sarı	Qəhvəyi
Örtüyün xarici görünüşü	Parıltılı hamar			
Tam quruma vaxtı, saat	24	24	24	24
Adgeziya, ball	1	1	1	1
Elastiklik, mm	1	1	1	1
Zərbəyə davamlılıq, sm	5	15	15	10
ME-3 cihazında bərklik, ş.v.	2.0	2.7	2.5	2.4
20 ± 2 °C-də B3-4 üzrə şərti özlülük	25	35	32	29
Quru qalıqın miqdarı, %	60	60	60	60
Küllülük, %-dən çox deyil	0.07	0.05	0.06	0.06
Bitki yağları ilə birgə yerləşməsi	Tam			

üzrə baş verir. Pirokondensatın tərkibindəki C<sub>5</sub> dien KH-ləri tam oliqomerləşməyə məruz qalır. Bütün bunlar oliqomer zəncirinə xüsusi elastiklik gətirməklə yanaşı, oliqomerin molekulyar kütləsini də yüksəldir. Bu səbəbdən KTK ilə müqayisədə bimetalik komplekslərin iştirakında alınmış NPQ boyaqların zərbəyə davamlılığını kəskin artırır. Belə xassələrə malik NPQ açıq rəngli boyaqların hazırlanmasında yararlı ola bilər.

KTK, KTK/NiCl<sub>2</sub>, KTK/MnCl<sub>2</sub>, KTK/FeCl<sub>3</sub> katalizatorlarının iştirakı ilə pirokondensatın oliqomerləşməsindən alınan NPQ-nin fiziki-mexaniki xassələri onlardan yol bitumlarına strukturlaşdırıcı əlavə kimi istifadə edilməsinə imkan verir.

Alüminium və 1,2-dixloretan əsasında alınmış KTK-nin keçid metal xloridləri ilə modifikasiya edilməsi pirokondensatın oliqomerləşmə prosesində katalizatorun miqdarını iki dəfə azaltmaq, həmçinin alınan NPQ-nin fiziki-mexaniki xassələrini yüksəltməklə emal prosesi-nin səmərəliliyi və effektivliyini artırır.

#### Ədəbiyyat siyahısı

1. Булкатов А.Н. Основные направления развития технологий для производства этилена и пропилена // Нефтепереработка и нефтехимия, 2008, № 2, с. 8-9.
2. Солодова Н.Л., Абдуллин А.И. Пиролиз углеводородного сырья: уч. пособие. – Казань: Изд-во КГТУ, 2007, 239 с.
3. Ибрагимов Х.Д. Каталитическая переработка

пиро конденсата // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2007, № 5, с. 20-24.

4. Рустамов М.И., Бабаев А.И., Ибрагимов Х.Д., Ибрагимова З.М., Кольчикова И.Р., Шибаева А.А. Новый подход к комплексной переработке ЖПП в присутствии каталитического комплекса КТК-1 // Исследования в области нефтепереработки, нефтехимии, металлоорганического ионно-жидкостного катализа, Сб. Тр. ИНХП. – Баку: 2009, с. 12-35.

5. Бабаев А.И., Фархадова Г.Т., Ибрагимов Х.Д., Кязимов С.М., Рустамов М.И. Комплексная переработка жидких продуктов пиролиза производства ЭП-300 в присутствии различных каталитических систем // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2005, № 1 (20), с. 46-54.

6. Ибрагимов Х.Д., Касумова К.М., Ибрагимова З.М., Ализаде Ш.А., Кольчикова И.В., Алескерова С.М. Применение наноразмерных углеродных алюминийсодержащих биметаллических каталитических комплексов в процессах олигомеризации // Азербайджанский химический журнал, 2016, № 4, с. 64-68.

7. Ibragimov H.C., Ismailov E.H., Gasimova K.M., Yusifov Y.H., Ibragimova Z.M., Kolchikova I.V. Bimetallic aluminum complexes modified with chloride ions of Mn (II), Fe (III), and Ni (II) for pyrocondensate oligomerization // International Research Journal of Pure & Applied Chemistry, 2013, 3(4), pp. 428-440.

8. Ibragimov H.C., Qasimova K.M., Ibragimova Z.M., Kolchikova I.V., Mai M.Khalaf, Aliyeva A.E. Synthesis and study of bimetallic catalytic systems formed in situ by aluminium, 1,2-dichloroethane and Fe(III), Ni(II) chlorides // Journal of Advances in Chemistry, 2013, v. 3, № 1, pp. 120-132.

9. Пат. Азербайджанской Республики 2000 0193, 2000. Способ получения ароматических углеводородов / М.И. Рустамов, А.И. Бабаев, Х.Д. Ибрагимов.

## Олигомеризация пироконденсата в присутствии алюминийсодержащих каталитических комплексов

К.М. Ахундова

Исследован процесс олигомеризации пироконденсата в присутствии каталитического комплекса и его модификаций хлоридами Ni(II), Mn(II), Fe(II). В присутствии биметаллических каталитических комплексов удалось снизить концентрацию катализатора при олигомеризации пироконденсата с 1 до 0.5 % и одновременно достичь улучшения физико-механических свойств образующихся нефтеполимерных смол.

**Ключевые слова:** биметаллические каталитические комплексы, пироконденсат, олигомеризация, нефтеполимерные смолы.

---

## Oligomerization of pyrolysis condensate in the presence of aluminum containing catalytic complexes

K.M. Akhundova

The paper studies the process of pyrolysis condensate oligomerization in the presence of catalytic complex and its modifications with Ni (II), Mn (II), Fe (II) chlorides. In the presence of bimetallic catalytic complexes, the reduction of catalyst concentration in pyrolysis condensate oligomerization from 1 to 5 % and at the same time the improvement of physical-chemical properties of formed polymeric petroleum resins were succeeded as well.

**Keywords:** bimetallic catalytic complexes, pyrolysis condensate, oligomerization, polymeric petroleum resins.

---

---