

## ИОННО-ЖИДКОСТНЫЕ ПРОЦЕССЫ, РАЗРАБОТАННЫЕ В ИНХП НАНА

А.Г. Азизов

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана, г.Баку

Многоуважаемые участники конференции!

Как вы знаете, академик В. С. Алиев был страстным поклонником осуществления разработок в новых направлениях развития нефтехимической науки и промышленности. Эта тенденция сохранилась в Институте нефтехимических процессов им Ю. Г. Мамедалиева НАНА (ИНХП) и после него. Хорошим примером этому служит организация и проведение достаточно широких исследований в последние годы в ИНХП в новом перспективном направлении ионно-жидкостных технологий. Целью моего доклада является освещение этой деятельности института. В связи с этим в докладе будут обсуждаться следующие вопросы:

- короткая информация о мировом развитии исследований в области ионных жидкостей;
- организация исследований в ИНХП в направлении ионно-жидкостных разработок;
- выбор конкретных направлений исследований ИНХП ;
- наиболее важные достигнутые результаты.

### *ЧТО ТАКОЕ ИОННЫЕ-ЖИДКОСТИ И ЧЕМ ОБУСЛОВЛЕН МИРОВОЙ ИНТЕРЕС К НИМ?*

Ионные жидкости представляют собой ионные соли, составленные из объемных органических катионов и анионов. Многие из них при комнатной температуре (и даже при отрицательных температурах) находятся в жидком состоянии из-за того, что объёмные асимметрические катионы и неорганические анионы (иногда и органические анионы) не могут укладываться при этих температурах в кристаллическую решётку. Некоторые хорошо известные представители этих соединений приведены на рис.1. Эти и им подобные вещества условно названы низкотемпературными ионными жидкостями, поскольку они находятся в жидком состоянии при комнатной температуре и ниже. В общем же в качестве ионных жидкостей принято называть ионные соли, плавящиеся при температурах ниже 100<sup>0</sup>С. Первоначально интерес к ионным жидкостям был обусловлен проблемой замены кислотных аккумуляторов новыми - экологически более благоприятными. Впоследствии они привлекли внимание как заменители летучих органических растворителей (ЛОР), загрязняющих окружающую среду. На рис.2 представлена степень загрязнения окружающей среды различными отраслями индустрии (Е-фактор).

Как видно, окружающая среда больше всего загрязняется теми отраслями индустрии (особенно сильно производствами фармацевтических препаратов), которые для осуществления многостадийных процессов используют огромные количества ЛОР. Исследования с целью замены ЛОР проводились и продолжают проводиться в нескольких альтернативных направлениях:

- разработки методов синтеза без применения растворителей;
- разработки методов органического синтеза в водной среде;

- использования сверхкритических жидкостей в качестве растворителей;
- использования перфторуглеводородов в качестве растворителей;
- использования ионных жидкостей в качестве растворителей.

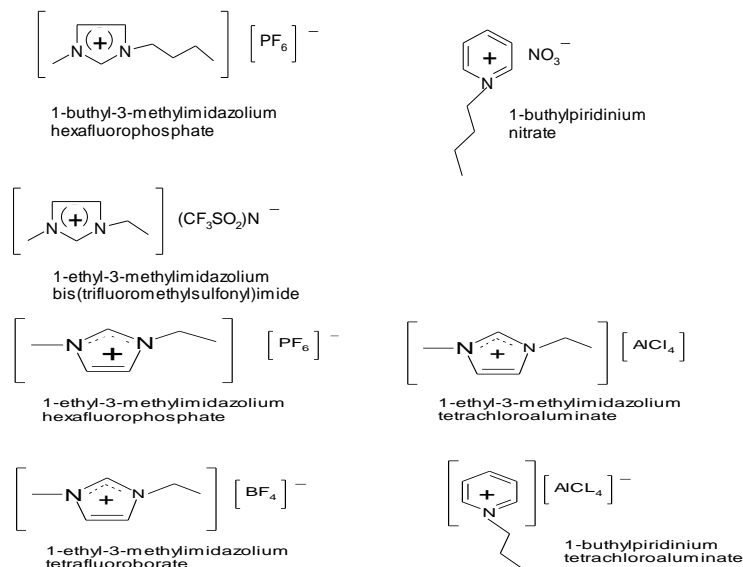


Рис.1. Некоторые известные представители низкотемпературных ионных жидкостей

Фактор загрязнения окружающей среды (E)		
Отрасль промышленности	Объём производства, тонн/ год	E-фактор
Нефтепереработка	$10^6$ - $10^8$	0.1
Производство многотоннажных химикатов	$10^4$ - $10^6$	1-5
Производство малотоннажных химикатов	$10^2$ - $10^4$	5-50
Лекарственные вещества	$10^1$ - $10^3$	25-100

Рис.2. Фактор загрязнения окружающей среды отдельными отраслями химической промышленности

Среди этих альтернативных направлений ионные жидкости больше всего стали привлекать внимание как заменители ЛОР в процессах тонкого органического синтеза. Развитие этих исследований привело к тому, что в настоящее время ионные жидкости широко исследуются не только в качестве растворителей, но и реагентов, катализаторов органического и нефтехимического синтеза, экстрагентов различного назначения, теплоносителей, энергетических и взрывчатых веществ, лубрикантов и во многих других областях. Интерес к ним во всём мире огромный. Об этом свидетельствует «взрывной» рост публикаций за очень короткое время. Начиная с 2000-го по 2004-й год число публикаций возросло с 100-120 –и до более 2000. А в настоящее время они уже перевалили за 4000. Им посвящены много обзорных статей и несколько книг.

Ионным жидкостям посвящены также два Мировых Конгресса. Первый из них проводился в 2005-м году в Австрии (Зальцбург, июнь), а второй- в Японии (Иокогама, август, 2007 год). Третий Конгресс будет проводиться с 31-го мая по 4-е июня 2009-го года в Австралии, в городе Каирнис.

Такой большой интерес к ионным жидкостям обусловлен их уникальными особенностями:

- они обладают высокой ионной проводимостью;
- нелетучи (впоследствии, оказалось, что это не всегда так);
- многие из них в широких пределах температур термически устойчивы и негорючи (это условие не всегда соблюдается для ионных жидкостей, составленных из органических азотсодержащих катионов и карбоксилатных анионов);
- свое жидкое состояние они сохраняют в широких температурных интервалах вплоть до температуры разложения;
- у них сочетается высокая растворяющая способность со слабой координирующей способностью, что особенно важно при их использовании в качестве растворителя в процессах металлокомплексного и металлоорганического катализа;
- они способны растворять многие органические и неорганические вещества.

#### *ОРГАНИЗАЦИЯ И ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ИОННО-ЖИДКОСТНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В НАПРАВЛЕНИИ ИОННО-ЖИДКОСТНЫХ РАЗРАБОТОК*

Первые попытки проведения исследований в области получения ионно-жидкостных соединений в ИНХП НАНА, так же как и в Азербайджане, были предприняты нами в 2001-2002 годах.

В сентябре 2002-го года во время 5-й Международной Мамедалиевской нефтехимической конференции в Баку (3-5-сентября) мною был представлен обзорный доклад под названием «Ионно-жидкостные технологии в нефтехимическом и органическом синтезах». Этот доклад был встречен с большим интересом как со стороны азербайджанских, так и зарубежных учёных.

В том же году мною были опубликованы две обзорные статьи, посвященные методам получения, свойствам и применениям ионных жидкостей.

Цель этих попыток было привлечь внимание исследователей к данному, очень перспективному направлению. Вскоре после этого на заседании Ученого Совета Института нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева (ИНХП), а затем и на заседании Бюро Химического Отделения НАНА было обсуждено моё предложение об организации проведения широких исследований в направлении разработки новых ионно-жидкостных технологий в области нефтепереработки и нефтехимического синтеза. Решено было организовать специальный отдел в ИНХП под названием «Ионно-жидкостные технологии в процессах нефтехимии».

Такой отдел был организован в 2003-м году и с тех пор он функционирует в этом институте. К сожалению, другие институты НАНА до сих пор не подключились к данному направлению исследований, а в отделе, созданном в ИНХП, ионно-жидкостные разработки не стали единственным направлением исследований, хотя и был охвачен достаточно широкий круг вопросов.

В состав отдела были включены следующие лаборатории:

- лаборатория функциональных олигомеров;
- вновь организованная группа полимеризационного катализа;
- лаборатория технологии металлоорганического катализа;
- лаборатория поверхностно-активных реагентов и препаратов;
- вновь организованная лаборатория химии и технологии циклоалкилфенолов.

Как видно, лаборатории сохранили основное направление своих исследований, но в их тематические планы были включены также и работы по проведению ионно-жидкостных разработок.

Первоначально была составлена и принята программа, предполагающая проведение исследований в шести основных направлениях:

- разработка экологически благоприятных ионно-жидкостных технологий получения минеральных и синтетических масел, отвечающих перспективным требованиям;
- получение перспективных видов топлив с применением ионно-жидкостных способов очистки;
- разработка ионно-жидкостных технологий осуществления нефтехимических процессов различного назначения;
- разработка комплексной схемы переработки основных и побочных продуктов пиролиза на базе применения ионно-жидкостных технологий;
- разработка высокоэффективных ионно-жидкостных катализаторов для процессов нефтехимического синтеза
- разработка новых ионно-жидкостных поверхностно-активных нефтесобирающих и нефтедиспергирующих веществ.

В дальнейшем исследования были продолжены, и в настоящее время продолжают проводиться, по следующим конкретным направлениям:

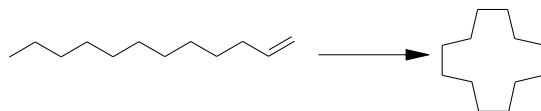
1. синтез новых ионных жидкостей, пригодных для использования в нефтехимических процессах в качестве растворителей или катализаторов;
2. ионно-жидкостной катализ олигомеризационных и полимеризационных процессов, в том числе:
  - исследование ионных жидкостей в качестве катализаторов;
  - исследование ионных жидкостей в качестве модификаторов катализаторов;
  - исследование ионных жидкостей в качестве растворителей каталитических процессов;
  - разработка каталитических прекурсоров с привитыми ионно-жидкостными лигандами;
3. ионно-жидкостная селективная очистка нефтяных фракций;
4. разработка нефтесобирающих и нефтедиспергирующих поверхностно-активных веществ ионно-жидкостного и привитого ионно-жидкостного типов.

В настоящем докладе будут изложены некоторые результаты, полученные в первых трёх направлениях. Результаты, достигнутые в четвертом направлении, включены в доклад проф. Асадова З. Г.

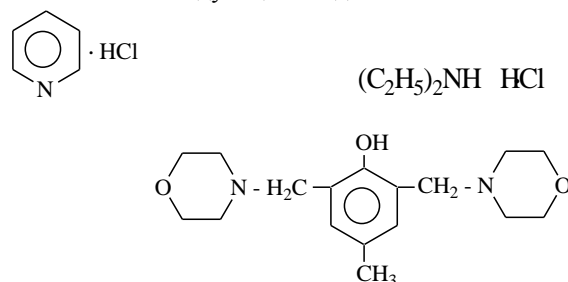
#### *ИОННО-ЖИДКОСТНОЙ КАТАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ – ОЛЕФИНОВ*

Интерес к разработке технологии двухфазной олигомеризации  $\alpha$  –олефинов с использованием ионно-жидкостных катализаторов, прежде всего, связан с необходимостью решения проблемы охраны окружающей среды, возникающей в процессе производства син-

тетических масел, использующих, чаще всего, хлористый алюминий в качестве катализатора. С другой стороны, в одной из публикаций японских авторов сообщалось о способности оксихлоралюминатных ионных жидкостей катализировать необычную селективную циклизацию додецена-1 в додекан (Kun Qiao and Youquan Deng, *Tetrahedron Letters* Volume 44, Issue 10, 3 March 2003, Pages 2191-2193).



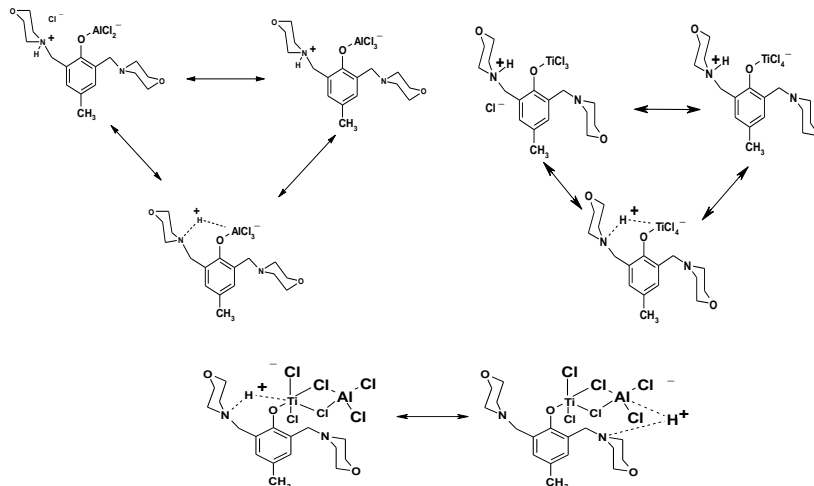
В связи с этим в ИНХП была изучена олигомеризация индивидуальных  $C_6$ – $C_{10}$   $\alpha$ –олефинов в присутствии различных ионно-жидкостных катализаторов (ИЖК) хлоралюминатного и оксихлоралюминатного типов. В качестве катализаторов использовались различные известные и новые ионные жидкости, синтезированные реакцией избыточного  $AlCl_3$  с различными протонодонорными соединениями N- и N, O- типа, взятыми в мольном соотношении  $A/протонодонор=1.1-2 \div 1$ , соответственно. В качестве N- и N, O-содержащих протонодоноров были взяты следующие соединения:



При этом с использованием последнего были синтезированы новые цвтер-ионные катализаторы, представленные на рис. 3.

Олигомеризация гексена-1 в присутствии этих ИЖК осуществлялась в среде самого гексена-1 при температуре  $15-20^{\circ}C$  и содержании ИЖК 7-11 % от количества гексена-1. Процесс протекал в двухфазном режиме при интенсивном перемешивании, поскольку ИЖК в гексене не растворяется. После завершения реакции олигомеризат легко отделялся от ИЖК, который хранили для повторных применений. Олигомеризат для удаления остатков катализатора и непрореагировавшего гексена-1 обрабатывался водным раствором этилового спирта, дистиллированной водой, затем снова спиртом и подвергался вакуумной перегонке. Конечный продукт отделяли в виде прозрачной бесцветной или желтоватой воскообразной или маслянистой жидкости. Выход продуктов за 1 ч. олигомеризации составлял 55-70% мас.

Олигомеризацию октена-1 и децена-1 также проводили без применения растворителей при температуре  $80-95^{\circ}C$  в присутствии ионных жидкостей, соответственно диэтиламин-гидрохлорид +  $AlCl_3$  и пиридингидрохлорид +  $AlCl_3$ , взятых в количестве 2% мас. в расчёте на олефин. По окончании реакции полученный олигомеризат отделяли от ионно-жидкостного слоя, промывали 10%-ным раствором натриевой щелочи, а затем-дистиллированной водой до нейтральной реакции. После сушки из него отгоняли легкокипящую часть с выделением масляной фракции, выкипающей выше  $350^{\circ}C$ . Выход масляной фракции в указанных условиях составлял 65- 80%.

Рис.3. Новые цвитер - ионные катализаторы олигомеризации  $\alpha$  - олефинов

Анализ полученных олигомеров с помощью ИК-, ЯМР-спектроскопии и определения йодного числа указал на практически полное отсутствие в них двойных связей. Вместо них было обнаружено присутствие 5-ти и 6-ти членных нафтеновых структур. В табл. 1 и 2 представлены некоторые структурные параметры полученных олигомеров, вычисленные на основе данных ЯМР-спектроскопии.

Таблица 1. Средние структурные параметры продуктов олигомеризации гексена-1, полученных в присутствии 1 - ИЖК, 2 – ИЖКМ

№ олигомера	Средняя молекулярная масса	Эмпирическая формула $C_n H_{2n-2}$	Число углеродных атомов		Число циклов $K_n$	Доля атомов углерода, %		Число углеродных атомов во фрагментах		
			$C_n$	$C_{II}$		$C_n$	$C_{II}$	$C_\gamma$	$C_\beta$	$C_{\beta II}$
1	655.0	$C_{46.5} H_{93.2}$	5.5	41.0	0.90	11.8	88.2	8.9	37.6	32.1
2	820.0	$C_{57.8} H_{116.1}$	4.9	52.9	0.75	8.5	91.5	10.7	47.1	42.2

Таблица 2. Средние структурные параметры олигомеров октена-1(1) и децена-1(2).

Молекулярная масса	Эмпирическая формула $C_n H_{2n-2}$	Число углеродных атомов		Число циклов $K_n$	Доля атомов углерода, %		Число углеродных атомов в фрагментах		
		$C_n$	$C_{II}$		$C_n$	$C_{II}$	$C_\gamma$	$C_\beta$	$C_{\beta II}$
890.0	$C_{62.9} H_{126.5}$	4.5	58.4	0.65	7.2	92.8	9.9	53.0	48.5
496.0	$C_{35.2} H_{70.7}$	5.3	29.9	0.85	15.1	84.9	4.9	30.3	25.0

$C_n$ ,  $C_{II}$  – число углеродных атомов в нафтеновых и парафиновых фрагментах;

$K_n$  – количество нафтеновых циклов в средней молекуле;

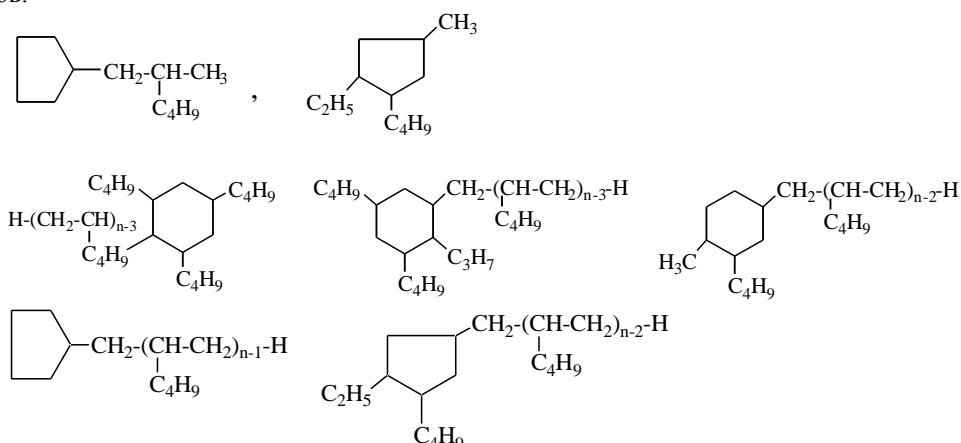
$C_n$ ,  $C_{II}$  – доля углеродных атомов в нафтеновых и парафиновых фрагментах, %;

$C_\gamma$  – число терминальных метильных групп;

$C_{\beta II}$  – среднее число вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в парафиновой цепочке;

$C_\beta = C - C_\gamma$

Более полная информация о проведенных исследованиях и расшифровке структуры полученных продуктов приведены в соответствующих опубликованных работах и сообщениях, список которых можно найти в конце данного доклада. Здесь же отметим, что анализ полученных результатов позволил предложить следующие типы структур полученных олигомеров:



Как видно, продукты олигомеризации  $\alpha$ -олефинов в присутствии изученных ИЖК имеют парафино-нафтеновую структуру. Среднее число нафтеновых колец, приходящихся на одну олигомерную молекулу, находится в пределах 0.65-0.90.

Такой тип углеводородов, в общем, удобно называть олигоалкилзамещенными нафтеновыми углеводородами (циклопентаны и циклогексаны) или же, коротко, олигоалкилнафтеновыми углеводородами. Саму реакцию олигомеризации олефинов, приводящую к селективному образованию олигоалкилнафтеновых углеводородов, для краткости, предлагаем называть **реакцией олигоциклизации олефинов**. При этом под термином **олигоциклизация** понимается совокупность последовательно протекающих реакций олигомеризации и циклизации, осуществляемых одним и тем же активным центром. Синтетические масла с соответствующей структурой составляющих молекул следует квалифицировать как **новый класс синтетических масел**, а именно как **синтетические олигоалкилнафтеновые масла**, или же, с учетом их получения в результате олигомеризации конкретных олефинов, **олигоалкенафтеновые масла** (олигогексен-, олигооктен-, олигодеценнафтеновые масла и т.д.).

Селективное образование олигоалкенафтеновых масел (или олигоалкилнафтеновых масел) в присутствии ИЖК, по-видимому, связано, наряду с мягким катионоактивным характером каталитических центров, обусловленной координацией катионных центров с аминным компонентом ионной жидкости, осуществлением процесса олигомеризации на поверхности раздела фаз между ионно-жидкостным и органическими слоями. «Мертвые» олигомерные цепочки направляются в сторону органического слоя, в результате чего побочные процессы с их участием оказываются затруднительными. Что касается процессов  $C_5$ - и  $C_6$ -циклизации, то они, по-видимому, протекают с участием растущих цепей, находящихся в непосредственной близости от поверхностных катионных вакансий, способствующих отрыву протона у пятого и шестого углеродного атома с последующей  $C_5$ - и  $C_6$ -циклизацией, приводящей к образованию соответствующих замещенных производных циклопентана и циклогексана.

На примерах олигомеров октена-1 и децена-1 установлено, что синтезированные олигоалкилнафтеневые масла являются хорошими базовыми маслами, отличающимися высоким индексом вязкости (ИВ – 120 ÷ 132), низкой температурой застывания ( $-30 \div 38^{\circ}\text{C}$ ), высокими стабильностью, смазывающими свойствами и низкой испаряемостью. Компаундированием этих масел и минерального масла М-8 получены полусинтетические базовые моторные масла с индексом вязкости 90 и выше ед. класса вязкости SAE от SAE10 до SAE40, и индустриальные масла класса вязкости по ISO от 75 до 188.

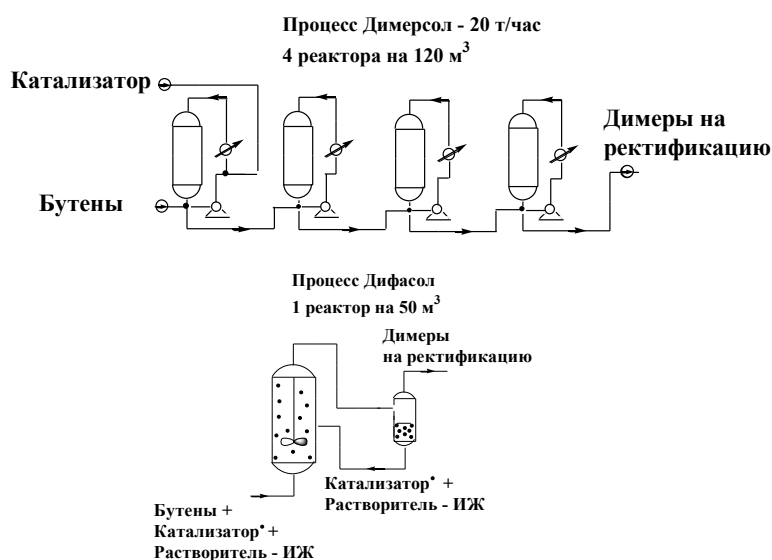


Рис. 4. Принципиальные схемы процессов «Димерсол» и «Дифасол», разработанные французским Институтом нефти.

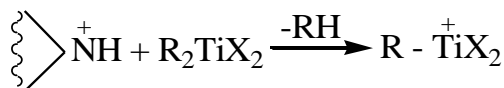
В другой работе, проведенной в ИНХП, была изучена олигомеризация  $\text{C}_3 - \text{C}_4$  фракции олефинов в среде хлоралюминатных ионных жидкостей в присутствии каталитических дитиосистем, ранее разработанных в институте. Целью этих исследований была разработка более активного катализатора для ионно-жидкостной технологии «Дифасол» французского Института нефти (рис.4). Сравнение полученных результатов с данными процесса «Дифасол» (табл.3) показывает, что в сравнимых условиях дитиосистемы обладают значительно большей производительностью, чем каталитическая система, используемая в процессе «Дифасол».

#### *КАТАЛИЗАТОРЫ С ПРИВИТЫМИ ИОННО-ЖИДКОСТНЫМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА*

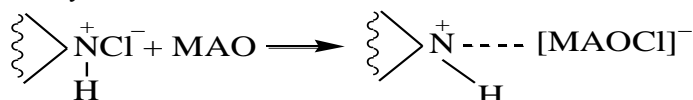
Основой для разработки новых катализаторов полимеризации этилена служила идея о том, что наличие лиганда привитого ионно-жидкостного типа в составе Ti- и Zr-содержащего прекурсора должно облегчать образование металл-катионных центров, являющихся активными центрами полимеризации, по известной реакции металл-алкильных производных переходных металлов с аммонийными солями.







Кроме того, при взаимодействии аммонийных солей с алюминийорганическими компонентами каталитической системы есть возможность также для *in situ* замены хлоридных противоионов на объемные слабокоординирующие Al-содержащие противоионы, например, по следующей схеме:



Получаемые при этом аммонийные соли «ионно-жидкостного» типа являются лучшими активаторами, чем соответствующие хлоридные соли, из-за слабокоординирующего характера  $[\text{MAOCl}]^-$  противоиона.

Для проверки этой идеи были приготовлены различные неметаллоценовые титан-фенолятные каталитические системы ТФКС  $[\text{O}]^-$ ,  $[\text{O}, \text{N}]$ -типа, на основе различных стерически затрудненных фенольных соединений с N-, O-содержащими гетероциклическими заместителями, такими как моно- и бисморфолилметил-, пиперидинилметил- а также и 2,2'-метилденбис[-6-(1-метилциклогексил)-4-метилфенол(рис.5):

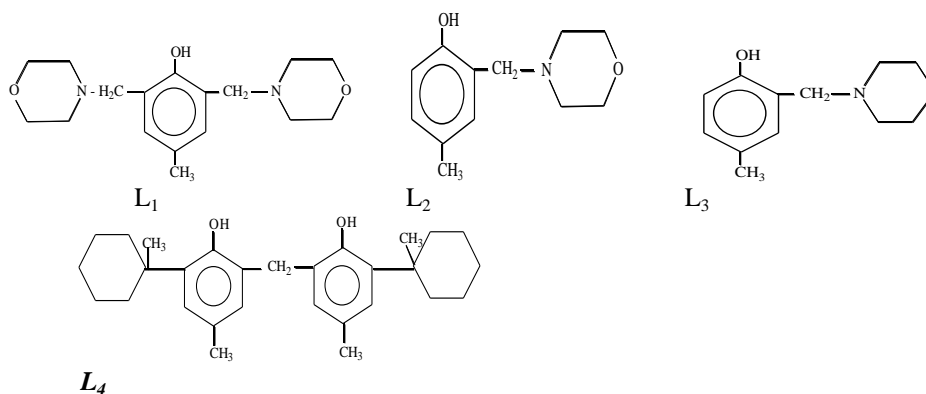


Рис 5. Фенольные соединения, использованные в качестве лигандов (L) в изученных ТФКС:

L<sub>1</sub>- 2,6-бис(морфолилметил)-4-метилфенол;

L<sub>2</sub>- 2-морфолилметил- 4-метилфенол;

L<sub>3</sub>- 2-пиперидинилметил-4-метилфенол;

L<sub>4</sub>- 2,2'- метилденбис[-6-(1-метилциклогексил)-4-метилфенол.

Нами установлено, что высокоэффективные катализаторы полимеризации этилена могут быть получены взаимодействием вышеуказанных фенолятных лигандов, исходного соединения переходного металла (Ti, Zr) и алюминийорганического активатора непосредственно в реакторе полимеризации (*one pot synthesis*). В частности, при взаимодействии этих фенольных производных с  $\text{TiCl}_4$  в углеводородном растворе выделяется хлористый водород, который связывается с азотсодержащим заместителем в орто-положении фенильного кольца, например, по схеме:

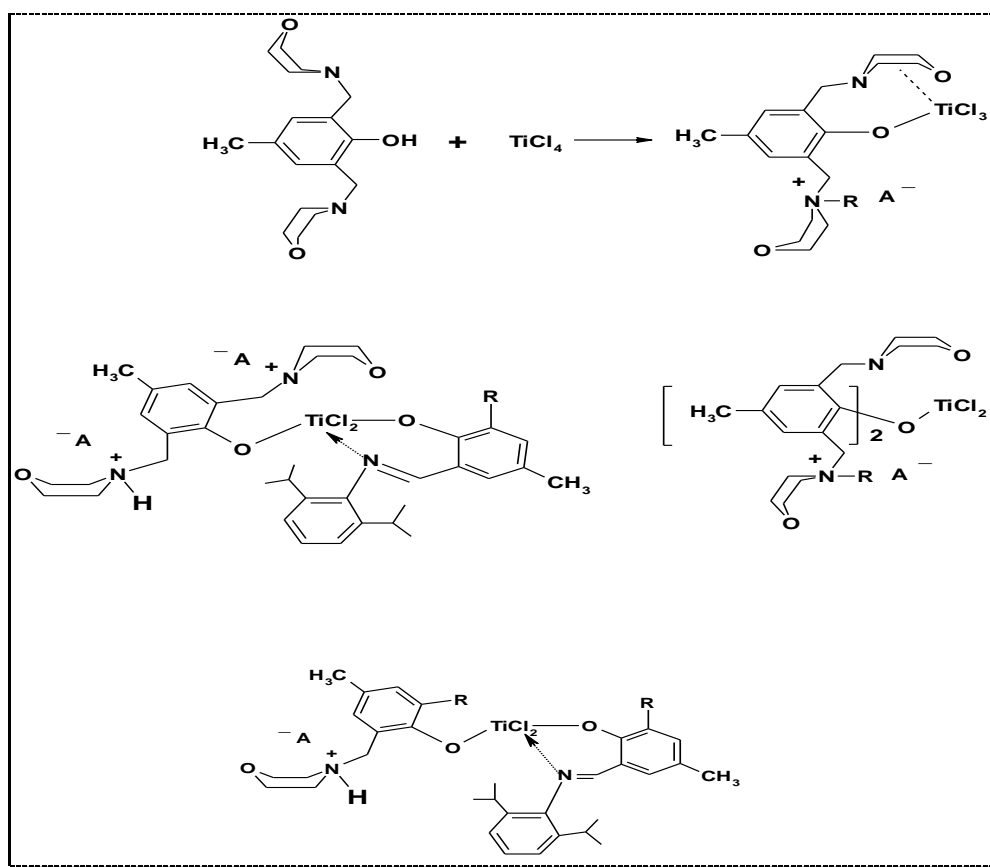


Рис.6. Схема синтеза Ti-содержащего прекурсорного комплекса

Получаемые при этом прекурсорные комплексы красно-коричневого цвета с притягиваемыми феноксиаммонийными лигандами  $\text{N}_2\text{O}^+$ -типа выпадают в осадок или оказываются во взвешенном состоянии в растворе в зависимости от структуры фенолятного лиганда и соотношения его к атому Ti.

В табл.4 приведены некоторые результаты полимеризации этилена в присутствии вышеуказанных ТФКС. Как видно, производительность каталитической системы составляет 105.2-245.4кгПЭ/гTi×ч. Полученные образцы ПЭ характеризуются узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n=2.62-3.60$ ), что свидетельствует о *single site* природе каталитических центров. Значения среднечисленной и средневесовой молекулярных масс- $M_n$  (32730-180725) и  $M_w$  (170200-473500) существенно зависят от состава применяемой ТФКС. Для сравнения в идентичных условиях проводились сравнительные опыты с использованием  $\text{TiCl}_4$  в качестве прекурсора. Активность катализатора в данном случае составила 112.8 кг.ПЭ/гTi×ч., а полученный ПЭ характеризовался широким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n=28.1$ ).

Таблица 4. Полимеризация этилена в присутствии новых ТФКС–(L+TiCl<sub>4</sub> +MAO) [условия: сокатализатор-MAO, молярное соотношение: L:TiCl<sub>4</sub>-1:1 и концентрация 10<sup>-4</sup> моль/литр, Ti:Al – 1:3000; P<sub>этилена</sub> - 15 атм; температура - 22°С; время -1 ч.; растворитель - толуол ]

ТФКС	Каталитическая система состав	Производительность, кг.ПЭ/гр Ti в ч.	Кристалличность по ИК,% по ДСК,%	Кристалличность по ИК,%	Плотность, г/см <sup>3</sup>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	ММР
ТФКС-1	L <sub>1</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	240.9	72.9	76.1	0.96	61377	205000	3.34
ТФКС-2	L <sub>1</sub> +L <sub>4</sub> +TiCl <sub>4</sub> + MAO	140.9	66.6	68.8	0.95	127474	373500	2.93
ТФКС-3	L <sub>2</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	238.5	60.5	62.8	0.96	114027	410500	3.6
ТФКС-4	L <sub>3</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	245.4	57.2	72.5	0.96	180725	473500	2.62
ТФКС-5	L <sub>4</sub> + TiCl <sub>4</sub> + MAO	105.2	66.6	70.1	0.95	32730	170200	

В целом, детальные исследования, проведенные с использованием ИК- и ЯМР- (в том числе <sup>13</sup>C ЯМР) спектроскопии, гель-хроматографии и дифференциально-сканирующей калориметрии показали, что титан-фенолятные каталитические системы [N,O]-типа, изученные в настоящей работе, с достаточно высокой активностью полимеризуют этилен в линейный ПЭ «*single site*» типа, характеризующийся узким молекулярно-массовым распределением и широким диапазоном теплофизических характеристик.

На рис.7 показан предложенный механизм активации и полимеризации этилена с участием вышеуказанных каталитических систем.

#### *ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ*

В качестве модификаторов катализаторов олигомеризации и полимеризации использовались ионные жидкости, синтезированные по схемам, представленным на рис.7.

Модификации подвергались Zr-содержащие катализаторы олигомеризации этилена и КТК катализатор полимеризации жидких продуктов пиролиза. В обоих случаях наблюдалось существенное влияние на активность и селективность действия катализатора и на ход каталитического процесса.

На рис.8 показано влияние ионно-жидкостных модификаторов на выходы продуктов олигомеризации этилена в присутствии цирконийсодержащего катализатора.

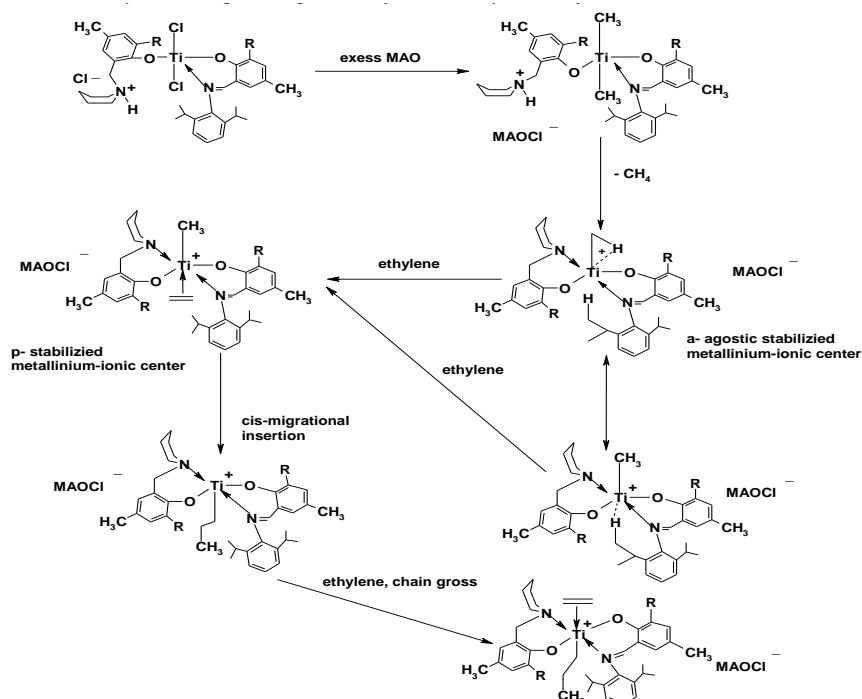


Рис. 7. Предложенный механизм активации и полимеризации этилена в присутствии Ti-содержащего катализатора с привитым «ионно-жидкостным» лигандом

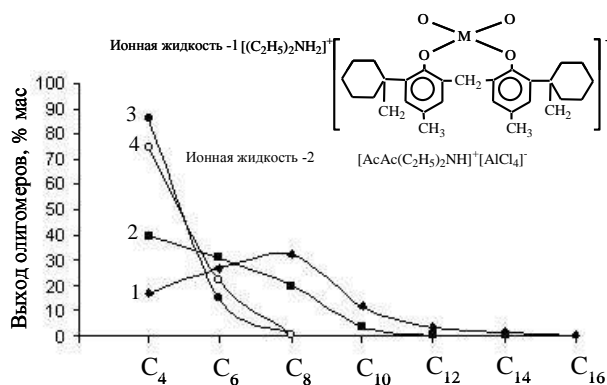


Рис.8. Влияние модификаторов на молекулярно-массовое распределение продуктов олигомеризации этилена в присутствии каталитической системы  $ZrO[(CH_3)_2CHCOO]_2 + (C_2H_5)_3Al_2Cl_3 + M$  (модификатор)

$Zr:Al:M = 1:20:1$ ;  $T=80^{\circ}C$ ;  $P_{et} = 3 MPa$

Модификатор: 1. диметилловый эфир янтарной кислоты  
2. диэтиловый эфир малеиновой кислоты  
3. ионная жидкость -1  
4. ионная жидкость -2

Как видно, в отличие от других модификаторов ионные жидкости сдвигают молекулярно-массовое распределение в сторону получения узкой  $C_4 - C_6$  фракции  $\alpha$ -олефинов, по-видимому, в результате образования в системе более электроотрицательных металл-катионных центров с объёмистым противоионом, ведущих процесс олигомеризации.

При полимеризации пироконденсата в присутствии модифицированного ионными жидкостями КТК катализатора, в отличие от базового катализатора процесс полимеризации протекает в безопасном режиме с получением более качественного плёнкообразователя (табл. 5)

Таблица 5. Сравнительные характеристики полученной смолы

Катализатор	Выход смолы, %	Температура размягчения, °С	Время высыхания плёнки, ч	Адгезия, балл
Базовый катализатор	90-92	75-80	24	1-2
Модифицированный катализатор	97-98	90-95	12-14	1

#### СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И СПИРТО - ЭФИРНЫХ СМЕСЕЙ

Значительные успехи достигнуты в разработке методов селективной очистки нефтяных фракций от ароматических углеводородов с применением ионно-жидкостных экстрагентов. В результате детальных исследований было показано, что ряд формиатных ионных жидкостей (анилинформиатный, морфолинформиатный) являются хорошими экстрагентами ароматических углеводородов из масляных и нефтяных фракций.

В частности, разработана новая экологически благоприятная малоэнергоёмкая технология селективной очистки масляных фракций с применением термически нестабильной морфолинформиатной ионной жидкости. В отличие от технологий, основанных на традиционных растворителях (фурфурол, фенол), новая технология обеспечивает проведение селективной очистки масляных фракций от ароматических углеводородов (а также от кислот) в более мягких условиях ( $50-60^{\circ}\text{C}$ , против  $90-120^{\circ}\text{C}$ ) с получением более качественных рафинатов (индекс вязкости 87-90, против 79-80). В табл. 6 и 7 приведены некоторые сравнительные результаты очистки масляных дистиллятов.

В настоящее время эта работа продолжается в направлении создания непрерывной технологии этого процесса по следующей схеме:

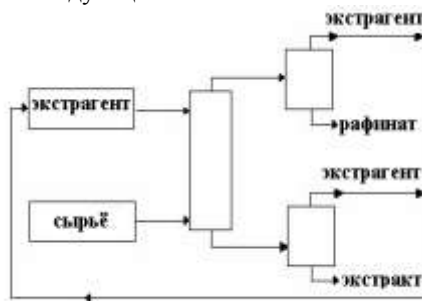


Рис. 9. Блок-схема непрерывной технологии селективной очистки масляных фракций

ионно-жидкостным составом

Таблица 6. Сравнение показателей рафинатов масел, полученных селективной очисткой фурфуролом и ионно-жидкостным составом

Показатели	Рафинаты (после очистки)	
	фурфуролом	ионно-жидкостным составом
Растворитель: дистиллат А-8, %, мас	3:1	3:1
Плотность, 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	890	890
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /сек		
100 °С	6.72	6.53
40 °С	51.35	46.65
Индекс вязкости	87-88	87
Температура вспышки, (в открытом тигле), °С	244	244
Температура застывания, °С	+5	+5
Кислотное число, мг КОН/г	0.22	0.2
Цвет по НРА	3 <sup>+</sup>	1.5
Коэффициент преломления, n <sub>d</sub> <sup>20</sup>	1.4882	1.4898

Таблица 7. Сравнение показателей качества дистиллята трансформаторного масла, очищенного ионно-жидкостным составом с требованиями ГОСТ-а

Показатели качества	Исходный дистиллат трансформаторного масла	Трансформаторное, масло, очищенное ионно-жидкостным составом		Показатели ГОСТ 982-80
		3	4	
1	2	3	4	5
1. Плотность при 20 <sup>0С</sup> , кг/м <sup>3</sup>	885.9	883.7	884.1	макс 885.0
2. Кинематическая вязкость при 50 <sup>0С</sup> , мм <sup>2</sup> /сек	7.17	6.74	6.78	макс 8.0
3. Кинематическая вязкость при - 30 <sup>0С</sup> , мм <sup>2</sup> /сек	-	980.0	1050	макс 1100
4. Кислотное число, мг КОН/г	6.7	0.0	0.0	макс 0.01
5. Температура вспышки, °С	138	138	138	мин. 135.0
6. Температура застывания, °С	-53	-53	-53	макс. -45
7. Фракционный состав:				
н. к., °С	250	250	250	-
к. к., °С	405	405	405	-
8. Цвет по НРА	4.0	1.0	1.0	макс 1.5
9. Количество механических примесей, %	не имеется	нет	нет	нет
10. Коррозия по ГОСТ 2917	-	выдерживает	выдерживает	выдерживает
11. Количества водорастворимых кислот и щелочей	-	нет	нет	нет
12. Прозрачность при 5 <sup>0С</sup>	-	прозрачный	прозрачный	прозрачный
13. Натриевый тест, баллы	-	0.18	0.18	макс 0.4
14. Стабильность против окисления				
А) кислотное число, мг, КОН/г	-	0.02	0.04	0.2
б) количество осадка, %	-	нет	нет	нет
в) количество низколетучих кислот, мг КОН/г	-	0.02	0.02	0.04

Разработаны также высокоэффективные ионно-жидкостные экстрагенты аммонийно-карбоксилатного типа для разделения азеотропной и других смесей этилтретбутилового эфира и спирта.

Некоторые результаты экстракции представлены в табл. 8.

Табл. 8. Состав спирто-эфирной смеси после ионно-жидкостного разделения

№	Состав очищенного продукта, % мас.	ИЖ: СМЕСЬ			
		ИЖ-1:СМЕСЬ		ИЖ-2:СМЕСЬ	
		0.5:1	1:1	0.5:1	1:1
1	i-бутен	0.07	0.03	0.09	0.02
2	бутен-1	0.95	0.56	1.15	0.55
3	-неидент.	0.47	0.31	0.54	0.30
4	n-бутан	0.47	0.30	0.56	0.29
5	cis-бутен-2	0.66	0.50	0.77	0.49
6	trans-butен-2	0.52	0.39	0.59	0.37
7	Этанол(в исходной смеси 20%)	1.11	0.16	0.94	0.23
8	-неидент	0.05	0.03	0.04	0.01
9	-	0.02	0.02	0.03	0.02
10	i-пропанол	0.61	0.53	0.55	0.50
11	бутанол	0.42	0.09	0.24	0.05
12	-	0.02	0.35	0.04	0.34
13	-	0.19	0.19	0.19	0.17
14	ЭТБЭ (в исходной смеси < 80%)	91.90	93.26	91.82	94.38
15	1-бутен-3-этокси	0.66	0.71	0.69	0.70
16	-	0.03	0.21	0.03	0.22
17	бутан-2-этокси	0.48	0.60	0.49	0.59
18	-	0.38	0.46	0.38	0.47
19	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0.65	0.72	0.66	0.75
20	олигомеры	0.33	0.57	0.21	0.54



Экстракции подвергалась смесь, полученная этерификацией пиролизной С<sub>4</sub>-фракции после его предварительного освобождения от дивинила.

Как видно, уже после однократной экстракции содержание этилового спирта в смеси уменьшается от 20% до 0.16 – 1.1%.

В конце доклада приводим список опубликованных статей и сообщений по результатам вышеуказанных работ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Azizov A.H. /Processes of Petrochemistry and Oil Refining. № 1(8). 2002. P.90.
2. Azizov A.H. /Processes of Petrochemistry and Oil Refining. № 2(9) 2002. P.6.
3. Алиева Р.В. /Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2(25)2006. С. 30.
4. Алиева Р.В. / Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 1(16) 2004. С.26.
5. Пат I20080048. Азербайджан.2008
6. Алиева Р.В., Азизов А.Г., В.О. Алиева и др. / II Российская Конференция “Актуальные проблемы нефтехимии”. Октябрь 11-13. 2005. Уфа. С.71
7. Алиева Р.В., Азизов А.Г., Багирова. Ш.Р. и др. / VII Российская Конференция Механизмы каталитических реакций. Июль 3-8. 2006. Санкт-Петербург С. 184
8. Aliyeva R.V., Azizov A.H., Kalbaliyeva E.S. et al. /III International Conference Catalysis: Fundamentals and Application. 4-8 July. 2007. Russia. Novosibirsk P.169
9. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Vakhshouri E.R. et al. /Europacat –VIII. 26-31 August. 2007. Turku/Abo. Finland
10. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Martynova G.S. et al. /XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. 23-28 September. 2007. Moscow. Russia P.1503
11. Kalbaliyeva E.S., Azizov A.H., Aliyeva R.V. et al. /Whole-Russia Conference of candidates of international Charitable Society named after Zamaraev K.I., May 16-19. 2007. Novosibirsk P.204
12. Əliyeva R.V., Əzizov A.H. /Научно-практ конф. Сумгайыт-2005 С. 31
13. Azizov A.H., Kalbaliyeva E.S., Aliyeva R.V. et al. /XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. 23-28 september 2007. Moscow. Russia P.1434
14. Azizov A.H., Ibragimova M.C. Azamedov N.G. et al. /Processes of petrochemistry and oil refining. 2006. № 4. P. 29
15. Pat. I 2008 0044. Azerbaijan. 2008
16. Azizov A.H., Nasirov F.A., Novruzova F.M. et al. /XVII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-17. Athens-Crete. Greece. May 15-19. 2006
17. Pat I 2008 0061. Azerbaijan. 2006
18. Azizov A.H., Nasirov F.A., Novruzova F.M. et al. /Egyptian First International Conference in Chemistry: Chemistry for Human Needs in Developing Countries. 11-14 September. 2006. Sharm El-Sheikh
19. Nasirov F.A., Azizov A.H., Novruzova F.M. et al. /Conference on Catalysis in the Gulf Cooperation Council (GCC) Countries. 10-13 December 2006. College of Technological Studies. PAAET. State of Kuwait
20. Azizov A.H., Nasirov F.A., Novruzova F.M. et al. /Petrochemistry.2007. V.47. № 5. P.339
21. Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Əzizbəyli H.R. və b. /“Ekoloji, təbii və siyasi problemlər” akademik H.Əliyev 100-illiyinə həsr olunub. 8-9 Noyabr. Bakı-2007. S.513
22. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Kalbaliyeva E.S. et al. /XVIII Mendeleev's Cong-

- ress on General and Applied Chemistry. Moscow. 23-28 September. 2007. P.1386
23. Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Kəlbəliyeva E.S. /Ümummillilider H.Əliyevin 85-illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı. Bakı. 7-8 May 2008. S.131
  24. Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Əmənullayeva G.I. və b. /“Neft kimyası və texnologiyası, kimyəvi reaksiyaların kinetikasi” akademik Nəgiyevin M.F. 100-illiyinə həsr olunmuş Respublika Konfransı. 7-8 May. 2008. Bakı S.182
  25. Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Kəlbəliyeva E.S. və b. /“Neft-kimyası və texnologiyası, kimyəvi reaksiyaların kinetikasi” akad. Nəgiyevin M.F. 100-illiyinə həsr olunmuş Respublika Konfransı. 7-8 May. 2008. Bakı S.208
  26. Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Nəbiyev F.A. və b. /“Neft-kimyası və texnologiyası, kimyəvi reaksiyaların kinetikasi” akad. Nəgiyevin M.F. 100-illiyinə həsr olunmuş Respublika Konfransı. 7-8 May. 2008. Bakı. S.199
  27. Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Bayramov M.R. və b. /“Neft-kimyası və texnologiyası, kimyəvi reaksiyaların kinetikasi” akad. Nəgiyevin M.F. 100-illiyinə həsr olunmuş Respublika Konfransı. 7-8 May. 2008. Bakı S.194
  28. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Kalbaliyeva E.S. et al. /2<sup>nd</sup> International IUPAC Conference on Green Chemistry. Moscow. Petersburg. September 14-19. 2008
  29. Заявка 20080077. Azərbaycan. 2008
  30. Azizov A.H., Ibragimova M.C., Samedova F.I. et al. /Processes of Petrochemistry and Oil Refining. 2008. №3. P.22
  31. Əzizov A.H., Mamedov R.V., Ibrahimova M.C. və b. / Əliyevin H.Ə. 85-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans. 07-08 May 2008. S.137
  32. Əzizov A.H., Ibrahimova M.J., Azamedov N.G. və b. /“Neft-kimyası və texnologiyası, kimyəvi reaksiyaların kinetikasi” akad. Nəgiyevin M.F. 100-illiyinə həsr olunmuş respublika konfransı. 7-8 May. 2008. Bakı S.189
  33. Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д., Нагиев В.А. и др. /IX Школа-конференция молодых ученых по нефтехимии, посвящ. 100-летию со дня рожд. Акад. Миначева Х.М. 7-10 окт. 2008 Звенигород. С.22
  34. Azizov A.H., Ibragimova M.D., Guseynova A.D. et al. /Processes of Petrochemistry and Oil Refining. 2007. № 6. P.25
  35. Азизов А.Г., Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М. и др. /Химический журнал Грузии. 2007 Т. 7. № 3. С. 281
  36. Azizov A.H., Nasirov F.A., Novruzova F.M. et al. /Processes of petrochemistry and oil refining, № 4 (31). 2007. P.72
  37. Azizov A.H., Nasirov F.A., Novruzova F.M. et al. /XVIII Mendeleev's Congress on General and Applied Chemistry. Moscow. 23-28 September. 2007. P.1553
  38. Azizov A.H., Samedova F.I., Ibragimova M.C. et al. /World of petroleum products. 2007. №6. P.22
  39. Azizov A.H., Amanullayeva G.I., Kalbaliyeva E.S. et al. /2<sup>nd</sup> International IUPAC Conference on Green Chemistry. Moscow. St. Petersburg. September 14-19. 2008
  40. Kalbaliyeva E.S., Azizov A.H., Vakhshouri A.R. et al. /2<sup>nd</sup> International IUPAC Conference on Green Chemistry. Moscow. St. Petersburg. September 14-19. 2008
  41. Калбалиева Э.С., Азизов А.Г., Мартынова Г.С. /IX Школа-конференция молодых ученых по нефтехимии, посвящ. 100-летию со дня рожд. Акад. Миначева. Х.М. Звенигород. 7-10 окт. 2008 С.22
  42. Азизов А.Г., Алиева Р.В., Амануллаева Г.И. /IX Школа-конференция молодых ученых по нефтехимии, посвящ. 100-летию со дня рожд. Акад. Миначева. Х.М. Звенигород. 7-10 окт. 2008. С.50
  43. Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д., Гасанова Р.З. и др. /АНХ. 2007 № 7. С. 64.

44. Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д., Гулиев Б.В. и др. /III Международная научная конференция «Тонкий органический синтез и катализ», посвященная 85-летию юбилею. АГНА 14-16 дек. 2005. С.21.
45. Азизов А.Г., Азмамедов Н.Г., Эйвазов Э.З. и др. /Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, посвященная 100-летию акад. Ю.Г.Мамедалиева. 2005. С.34.