

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM  
VAZIRLIGI  
TOSHKENT KIMYO-TEXNOLOGIYA INSTITUTI

Qo'lyozma huquqi

УДК 561.64

OCHILOV MANSUR

n-OLEFINLARNING DIMERLANISH JARAYONINI O'RGANISH

DISSERTATSIYA

Magistr akademik darajasi olish uchun

Mutaxassislik: 5A320402 - Organik moddalar kimyoviy texnologiyasi (asosiy  
organik moddalar kimyoviy texnologiyasi)

Ilmiy raxbar

k.f.d., prof. Maksumova O.S.

Toshkent – 2018

## MUNDARIJA

|                                                                                                        |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>KIRISH.....</b>                                                                                     | <b>3</b>  |
| <b>1-BOB. ADABIYOTLAR TAHLILI.....</b>                                                                 | <b>8</b>  |
| Oligomerlashda qo'llaniladigan katalizatorlar.....                                                     | 8         |
| Katalizator ta'sir mexanizmini o'rganish .....                                                         | 10        |
| Dimerlanish jarayoni kimyosi .....                                                                     | 19        |
| Dimerlanish jarayoni texnologiyasi .....                                                               | 27        |
| <b>2 BOB DASTLABKI VA OLINGAN MODDALARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI, TADQIQ USULLARI.....</b>          | <b>32</b> |
| Dastlabki reagentlarning va olingan moddalarning xarakteristikasi .....                                | 32        |
| Katalizator tayyorlash .....                                                                           | 33        |
| Oddiy haydash.....                                                                                     | 38        |
| <b>3-BOB. GEKSEN-1 NI DIMERLANISH JARAYONING NATIJALAR TAHLILI.....</b>                                | <b>40</b> |
| SINTEZ QILINGAN MODDALARNI TUZILISHINI NMR $^1\text{H}$ va $^{13}\text{C}$ SPEKTRI BILAN ANIQLASH..... | 47        |
| <b>XULOSA .....</b>                                                                                    | <b>54</b> |
| <b>FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI.....</b>                                                         | <b>55</b> |

## KIRISH

## KIRISH

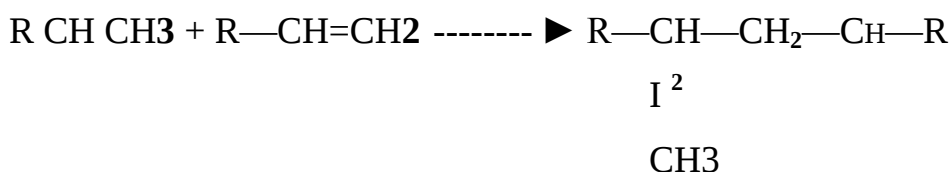
**Dissertatsiya mavzusinnig dolzarbligi va zarurati.** Hozirgi kunga kelib kimyogarlar tomonidan 88 milliondan ortiq organik birikmalar sintez qilingan va har kuni 15000 ga yaqin yangi kimyoviy birikmalar ro'yxatga olinadi. Bu miqdor tabiat yaratgan moddalardan ancha ko'p va bunday strukturaviy chegarasizlik olimlarni lol qoldirmokda. Amalda olimlar butun kimyoviy dunyoni ixtiro qildilar.

Hozirgi kunda yukori olefinlarning oligomerlari muxim ahamiyat kasb etmokda. Sababi yukori  $\alpha$ -olefinlar sifatli sintetik surkov materiallarini olishda xom-ashyo xisoblanadi. Stirol va  $\alpha$ -metil stirollarning dimerlari polimer va kauchuklarning molekulyar massasini kerakli mikdorda bulishini boshkaruvchi vosita, plastifikatorlar, yukori xaroratli nurlanishga bardoshli bulgan issiklik tashuvchilar, lak-buyok materiallari uchun erituvchilar, gaz ajratuvchi polimer membranalar olish uchun monomerlar sifatida kullaniladi.

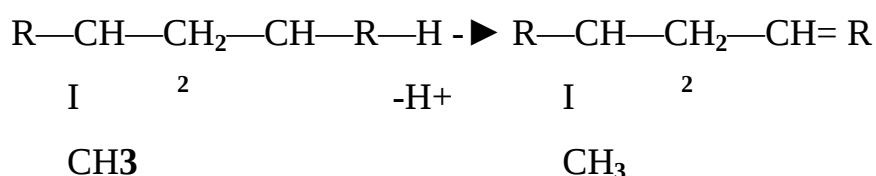
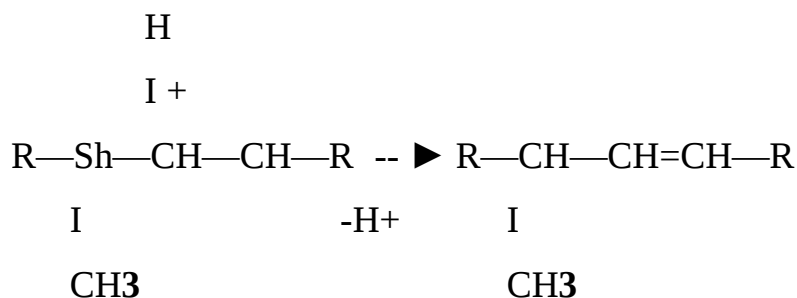
Olefinlarning dimerlanishi ularni qayta ishlashning muxim boskichi xisoblanadi. Chunki bunday dimerlangan moddalardan asosiy organik sintez sanoati uchun maxsulotlar olish imkoniyati mavjud.

Olefinlarning dimerlanishi - bu birikish reaksiyalarining sodir bulishi natijasida dimer (2 ta molekulaning birikishi) xosil bulish jarayonidir. Ushbu jarayonda mineral kislotalar ishtirokida ( $N^+$  protonining donori) alken molekulasidagi kushbogga protonning birikishi sodir buladi. Bunda kuyidagi karbkation xosil buladi:

Ushbu karbkation keyingi alken molekulasiga birikadi va dimer karbkation xosil buladi:



Dimer karbkationdan protonni ajralib chikishi natijasida u stabillashadi va alkenning dimerlanish maxsuloti dialken izomerlarining aralashmasi xosil buladi:



Geksen-1 va uning izomerlari turli sohalarda keng miqyosda qo'llaniladi. Bunday birikmalar kimyo sanoatida xom-ashyo sifatida ishlatiladi va ular asosida xlorli hosilalar (hashoratlarga qarshi qo'llaniladigan modda), geterostiklik birikmalar, to'yinmagan spirtlar va to'yinmagan karbon kislotalar olish mumkin. Polimerlar sohasida monomer sifatida ishlatiladi va olingan polimer mahsulotdan turli xil rezina mahsulotlari olinadi.

Hozirgi vaqtda qo'sh bo'li organik birikmalarning kimyo sanoatida xalq xo'jaligida, monomerlar olishda asosiy mahsulotlar ishlab chiqarishda muhim ahamiyat kasb etadi. Shu jumladan, olifenlar asosida olinadigan qo'sh bo'li moddalar asosan, maxsus sorbentlar hisoblangan polimerlar olishda ishlatiladi. Ma'lumki, faol vodorod atomi tutgan organik birikmalarga boshqa radikallarni kiritish oson va umumiy hisoblanadi. Bunday organik birikmalar qatoriga olefinlar, spirtlar, fenollar, aminlar, karbon kislotalar va boshqalarni kirishi mumkin.

Asosan, tegishli yuqori olefinlar 1-geksenga katalizator temir sulfat tasir ettirilib uncha yuqori bo'lmagan temperaturada mahsulot olinadi. Lekin, bunday sharoitda geksenning dimerlanish unumi juda yuqori ham bo'lmaydi.

Reaksiya uzoq davom etadi va har soatda tekshirish uchun oz miqdorda namuna olib turiladi.

Keyingi yillarda organik sintezda, asosan olefin moddalar avval galogenlab, keyin unga qo'shbof kiritish reaksiyalari yuqori asosli sistemada amalga oshirilishi o'rganilmoqda. Bunda asosan, katalizator va erituvchining ta'sirlashishi natijasida hosil bo'lgan sistemaning faol anion, hamda metall kationini kompleks va delokallangan zaryad hosil bo'lishi muhim vazifani bajaradi.

Zamonaviy organik sintezda olifenlarninig dimerlanish jarayonini o'rganishda jarayonning borish sharoitini, katalizator tasirini, erituvchilar tabiati ta'sirini o'rganish muhim ahamiyatga ega hisoblanadi. Ushbu jarayonda yuqori asosli sistemalarni qo'llash organik birikmalari kimyosining dolzarb muammolaridan biridir.

### **Muammoning o'rganilganlik darajasi.**

Olefinlarning dimerlanish jarayonlarini o'rganish bo'yicha M.V.Lomonosov nomidagi MDU, Rossiya xalqlar do'stligi universiteti, RFA qoshidagi organik kimyo instituti, «Olefin» ITI (Baku), sho'rtan gaz kimyo majmuasi, A.B.Bekturov nomidagi AO «IXN (akademik K.D.Praliev, k.f.d. K.B.Erjanov, N.B.Kurmanaliev), SNG davlatlari va respublikadagi etakchi oliy o'quv yurtlari olimlari S.A. Lermontov, A.N. Malkova, L.L. Yurkova, V.P. Kazachenko, V.K. Ivanov, A.E. Baranchikov Djalilov A.T., Maksumova O.S. va boshqalar ilmiy ishlar olib bormoqdalar va soxani rivojlantirmoqdalar.

Ushbu yo'nalishni rivojlantirishda neftni qayta ishlash, kimyo va kimyo-farmastevtika sanoati rivojlangan xorijiy (AQSh, Yaponiya, Germaniya, Hindiston, Xitoy) davlatlarda Diter E., Kristof T., Greg Xeyli, Duayt Beyli, Djemi M. Frolix, Maksim G., Buffat P., Bhasker N., Prashanthi Y., Filipp M. Vayntraub, Djeffri S. va boshqa olimlar o'zlarini katta xissalarini qo'shishmoqda. Shunday ekan, ushbu organik birikmalar sinfi turli tuzilishga ega bo'lgan yangi yuqori olefin moddalar olish bo'yicha samarali manba bo'lib qolmoqda. Shu sababli past olefinlarning dimerlanishi natijasida hosil bo'ladigan yuqori olefinlar asosida turli xil organik moddalar yuqori to'yinmagan spirtlar to'yinmagan karbon kislotalar yo'rlar xlorli

birikmalar olish usullari ancha qulay bo'lishiga qaramasdan geksenning dimerlanish jarayonining usullari sanoatga tadbiiq qilinmagan.

**Tadqiqotning maqsadi** 1-geksenning dimerlanish jarayonida katalizatorlarning tasirini o'rganish, olingan mahsulotlarning strukturasi va fizik-kimyoviy xossalarini aniqlashdan iborat.

**Tadqiqotning vazifalari:**

Geksen frakstiyalaridan 1-geksenni ajratib olish va uning fizik-kimyoviy xossalari, tuzilishini o'rganish;

Dimerlanish jarayonida foydalaniladigan katalizatorni tanlash va uni tayyorlash usullarini o'rganish;

Geksen-1 ni dimerlanish shart sharoitlarini o'rganish va hosil bo'lgan moddani fizik kimyoviy tahlil qilish

**Tadqiqot ob'ekti** sifatida geksen-1, va katalizatorlar qo'llanildi.

**Tadqiqotning predmeti** geksen-1 va katalizatorlar temir sulfat+alyuminiy oksidi, ammoniy sulfat+alyuminiy oksidi, sulfat kislota+alyuminiy oksidi) ning o'zaro tasiri natijasida sodir bo'ladigan dimerlanish jarayonini o'rganish.

**Tadqiqotning usullari.** Dissertastiyada IQ, YaMR, matematik modellastirish usullari qo'llanilgan.

**Himoya qilinadigan asosiy natijalar:**

1-geksenning dimerlanish jarayonini o'rganish;

-1-geksenning dimerlanish jarayonida katalizatorlar temir sulfat+alyuminiy oksidi, ammoniy sulfat+alyuminiy oksidi, sulfat kislota+alyuminiy oksidi) tasirini o'rganish va reaksiya natijasida olinadigan moddalarning hosil bo'lish unumini oshirish;

-reaksiya natijalarini taqqoslash, reaksiyaning optimal sharoitlarini taklif etish, reaksiyaning borishiga va mahsulot unumiga reagentlar mol nisbatlari ta'sirini aniqlash, olingan biologik faol birikmalarning tuzilishini o'rganish natijalari.

- **Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quyidagilardan iborat

Ishlab chiqarish korxonalarining geksen frakstiyalaridan unumli foydalanilmayotganligi, bazi hollarda chiqindi sifatida chiqarib yuborilayotganligini ko'rishimiz mumkin. Shuning uchun geksen frakstiyalaridan chiqindi emas xom ashyo sifatida foydalanish. Ular asosida yuqori olefinlar sintez qilish;

reaksiyani borish sharoitlari: modda mol nisbatlari, katalizator konsentratsiyasini mahsulot unumiga ta'siri taqqoslangan; olingan birikmalarning tuzilishi fizik-kimyoviy usullar bilan tasdiqlangan:

**Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.** Geksen-1 asosida dimerlanish jarayonida katalizatorlarning tasiri o'rganildi va mavjud uslubiy usullar takomillashtirilgan.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati 1-geksenning dimerlanishi asosida olingan yuqori olefinni kimyo sanoatida, polimerlar sohasida xom-ashyo va monomer sifatida ishlatishni tavsiya qilinishidan iborat.

**Natijalarning e'lon qilinganligi.** Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 3 ta ish chop etilgan, shulardan 2 tasi Respublika oliy o'quv yurtlararo ilmiy ishlar to'plami va 1 tasi «stellyuloza va uning hosilalarini kimyosi va texnologiyasini dolzarb muommalari», 2016 va 2018 .

**Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiya tarkibi kirish, uchta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yhati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 60 betni tashkil etgan. Dissertatsiyada 3 ta jadval, 13 ta rasm va 1 ta texnologik sxemadan foydalanilgan.

## 1-BOB. ADABIYOTLAR TAHLILI

### Oligomerlashda qo'llaniladigan katalizatorlar

Etilenni oligomerlanish reaksiyasi katalitik kordinastiyali reaksiyalar turkumiga kiradi. Etilenni oligomerlash reaksiyasida katalizator sifatida ko'proq titan va nikel komplekslaridan foydalaniladi. stirkoniy kompleksalari ham bu reaksiyada juda faol. Qolgan metall komplekslari (Fe, Co, Ru, Rh, Pd) etilenni polimerlashda kam ishlatiladi [1].

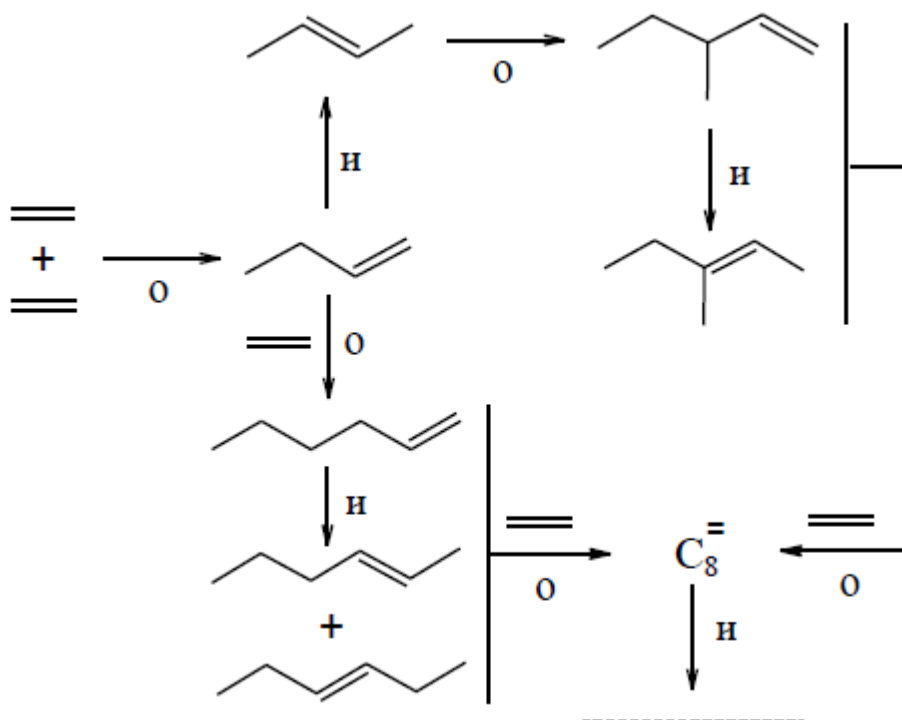
Olifenlarni dimerlash va oligomerlashda ishlatiluvchi metall birikmalari tabiati haqida kurgina muhokamalar olib borilgan. Hozirgi vaqtgacha bu savol bo'yicha yagona fikrga kelinmagan. Amaliyotda esa eng ko'p ishlatiluvchi va eng yaxshi faollikni ko'rsatuvchi nikel kompleks katalizatorlari haqida 3 ta har xil alkenlarni oligomerlash mexanizmi bor [2].

Nikel diglogenid va lyuisning  $AlCl_3$  ga o'xshash alkilsiz kislotali katalizatorlarning kation mexanizm bo'yicha boradi. Bunday turdagi katalizatorlarda alkenlarni oligomerlanish reaksiyasidan birinchi bosqichida karbokationlar xosil buladi. Shu turdagi katalizatorlar alkenlarni oligomerlashda yuqori faollikni namoyon qiladi, kamdan-kam xolatlarida selektiv emas. Nikel asosida bulgan kompleks katalizatorlar alkenlarni oligomerlashda bulgan mexanizmi gidrid mexanizmi buyicha borishi muhokama qilinmoqda [3].

Bu turdagi mexanizm Ni-H yoki Ni-alkil boʻ xosil bulishi taklif qilinmoqda, va xar bir katalitik jarayonni oxirida kompleks regenerastiya qilinadi.  $C_4$  va  $C_6$  olefinlar xam dimerlash reaksiyasiga kirishishi mumkin. Bu reaksiyalar natijasida yani kation mexanizmi buyicha boruvchi va tarmoqlangan boʻli yuqori oligomerlar xosil buladi. Kislotali katalizatorlarni tasiri yuqori temperaturada va bosimda olib boriluvchi reaksiyalarda urni kattadir. Etilenni gidrid nikel kompleksi bilan birgalikda oligomerlash: Ni-H aktiv katalitik kompleks fragmenti. Nikel va vodorod orasida boʻ xosil bulganidan keyin esa katalizator etilen bilan reaksiyaga kirishadi, shunda jarayon katalitik stiklda boradi. Sxemaga asoslangan xolda oligomerlar xosil bulishini uchta bosqishi bor: biriktirish, boʻ usishi va boʻ berilishi. Birinsi bosqichda etilenni Ni-H yoki Ni-C boʻ buyicha biriktirishdir.

Keyin esa bu birikish boʻr usishiga olib keladi. Boʻr kuchishi  $\beta$ -eliminirlash orqali bulib utadi  $\text{Ni-H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   $\text{Ni-H}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ni}-\text{CH}_2-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ni}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  va nikel atomi oligomerlashdan 16 vodorod, Ni-N boʻri tiklanadi va oligomer ozod qilinadi. Xuddi shu bosqichlar Stigler-Natta sistemasida Ti, V, Cr lar ishtirokida alkenlarni polimerlashda olib borilgani bilan bir xil [4].

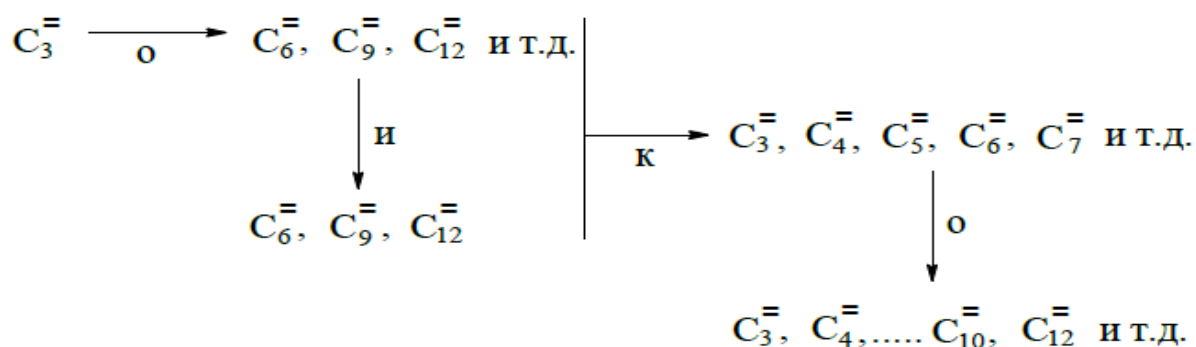
IV va VIII grupp metallari eliminirlashni olib utishga yordam buladi, bu esa oligomerlash reaksiyalarida katta rol uynaydi. Bunga qarama-qarshi V va VI grupp metallari boʻr usishiga olib keladi, shunday ekan bular polimerlanish uchun faol katalizatorlar xisoblanadi.



Bundan tashqari malum buldiki donor ligandlar boʻr usishiga yordam beradi va akseptor ligandlar esa qarama-qarshi xususiyatni namoyon qiladi [5].

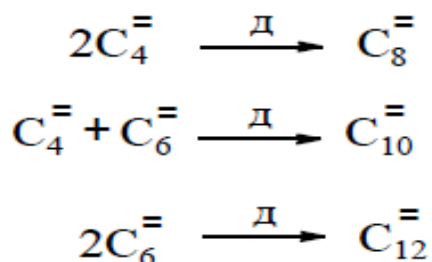
Uchinchi nazarda esa alkenlarni oligomerlanishida katalizator katalitik stiklda metalstiklopentan oraliq maxsulotlar xosil bulishi aytilmoqda. Bu mexanizm metalstiklopentan oraliq maxsulotlar xosil bulishiga asoslangandir,

keyin esa ular 1,3 vodorod migrastiyasidan kompleks olefinlarga aylanadi.



Olefining ajralish maxsuloti va etilenni koordinistiyasi bis(etilen) kompleksini xosil bulishiga olib keladi. Ammo reaksiya borish jarayoni metall tabiati, ligand va reaksiya sharoitiga borliqdir. Reaksiya stikli tugaganligi, metalstiklopentan regenizastiya qilinganda buladi [6].

Ko'p izlanuvchilarni fikri shundayki, ular geterogen katalizatorlarning faol



markazi kompleks olefinlar deb xisoblaydi.

Etilenni gomogen va geterogen katalizatorlar asosida dimerlash va oligomerlash mexanizmi xaqida takliflar keltirib utilgan. Isbotlarni keltirilib utilgan ishlarda kurish mumkindir [7].

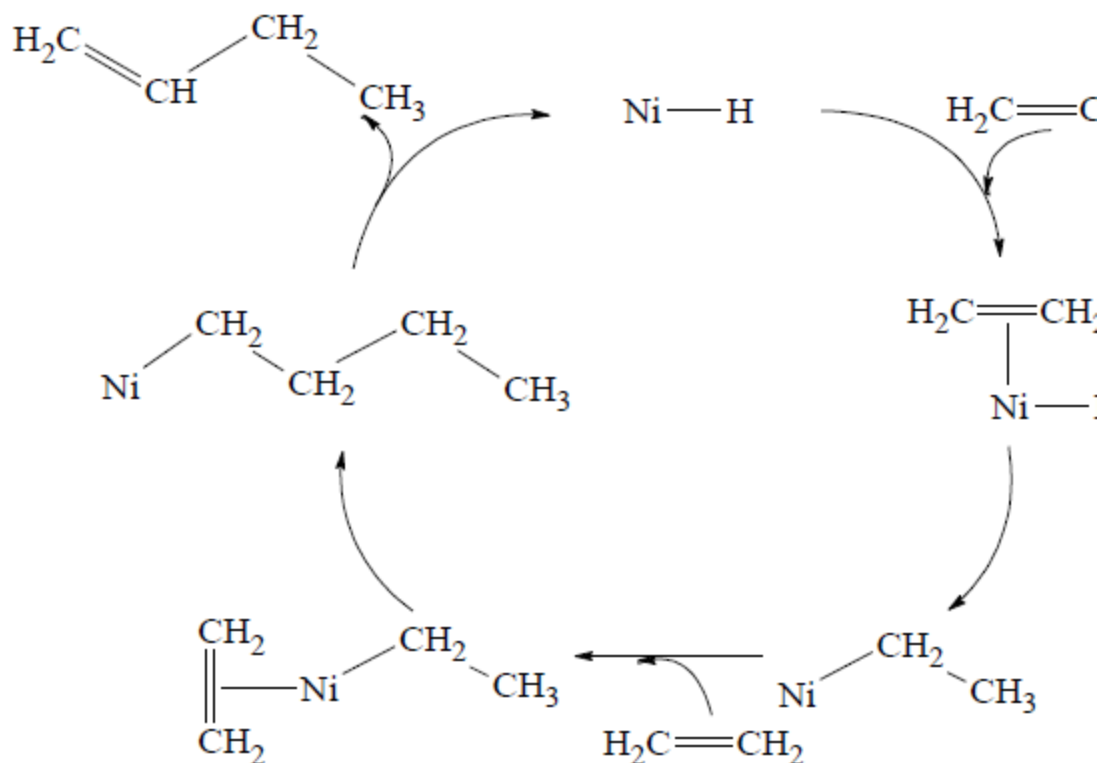
### Katalizator ta'sir mexanizmini o'rganish

Propilen dimerlar tarkibida nikel tuzlari (organoalyumin va aralashmalari) va tarkibida geterogen NiO katalizatori asosida bir hil katalizatorlardan tashkil topgan. Ularning o'xshashligi, olefin, etilen - propilen - butilen tarkibining bir xil tuzilishga ega ekanligi, dimerlanish qobiliyatini va shu bilan birga, NiO katalizatorlaridagi organo-alyuminiy birikmalari bilan yaxshi tasirlashishidadir. Qidiruv metall siklopentan tuzilmalarini shakllantirish. Geterogen tizimda tashuvchi bir hil tizimda koordinatali metall atomida ligand rolini bajaradi. Tashuvchi tabiatida o'zgarishlar, faol sohaning bir hil katalizatorlar ligandlari

metall atomining elektrolitikligi va uning reaksiya qobiliyati o'zgartirgan tarzda o'zgartiradi [8].

C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> alkenlarni oligomerlanish reaksiyalari mexanizmi malumki, unda alkenlarni suyuq fazada kislotali katalizatorlar ishtirokida oligomerlanishida ion mexanizmi buyicha boradi va karbokationlar xosil bulishi orqali. Oligomerlanish reaksiyalari galogen vodorodli kislotalarda, kislorodli kislotalarda (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), Fridel-Kraft, xamda kupkina geterogenli katalizatorlar ( yuzasida kislotali gruppasi bor bulgan) ishtirokida olib borish mumkin. Past molekulyar olefinlarni kislotali katalitik reaksiyalarda reaksiya xususiyati keyingi kurigishda oshib bordi: etilen < propilen < butilenlar < izobutilen [9].

Bu esa uchlamchi alkilkationlarni ikkilamchi va birlamchilrga nisbatan yuqori termodinamik stabiligiga asoslangandir. Olefinlarni kislotali katalizatorlar bilan oligomerlanish reaksiyalari mexanizmi oldin Uitmorom tomonidan keltirilib utilgan.

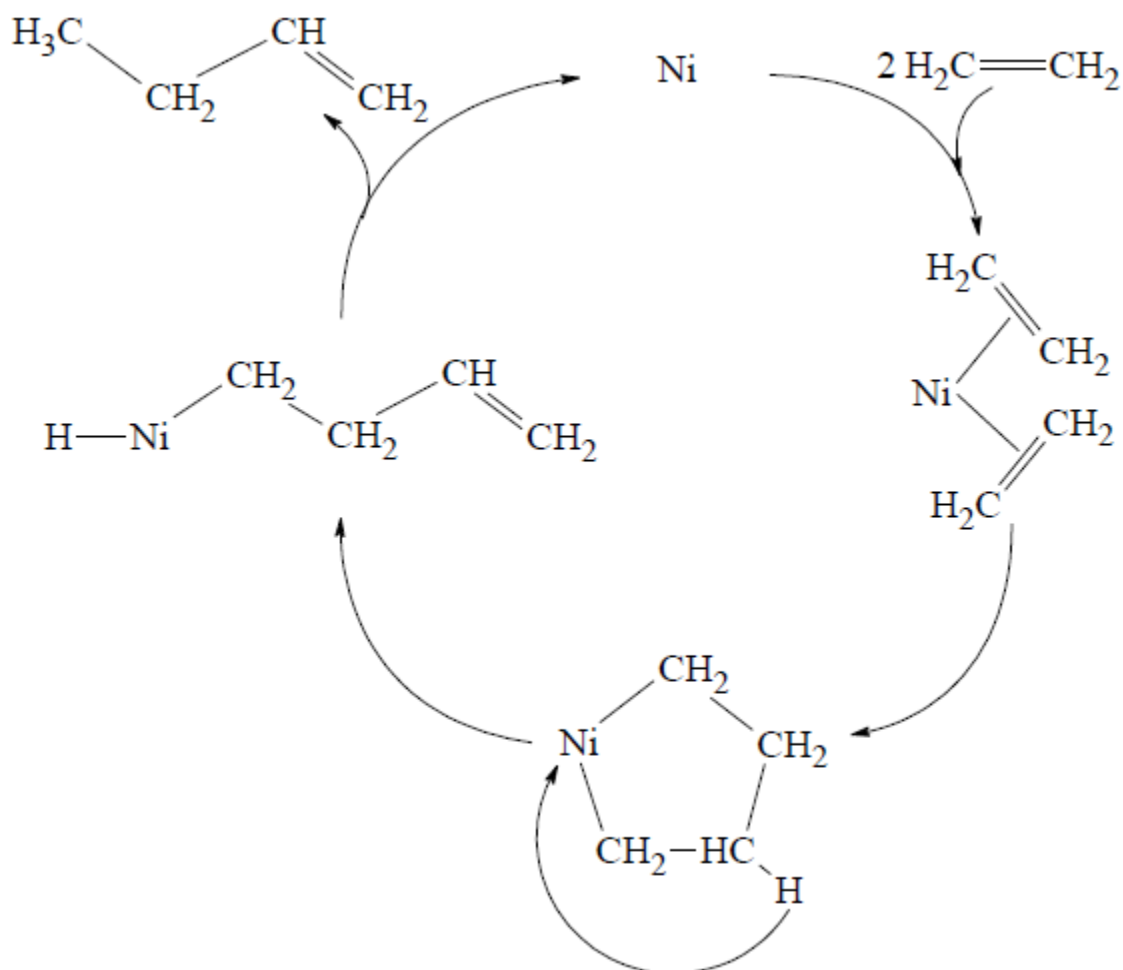


Karbokationlar katalizator protoni alkenlar molekulasiga birikishidan xosil bulishini aytib utgan [10].

Karbokationning hosil bo'lishi. Izobutilen misolida olefinlarni oligomerlanishini bosqichma-bosqich ko'rib chiqamiz. Katalizator protoni olefin molekulasiga kelib birikib, tret-butil karbokation hosil qiladi, u esa o'z navbatida olefinni boshqa molekulasiga birikadi. Hosil bo'lgan tret-oktil karbokation izobutilenning yangi molekulasiga birikib karbokationni trimerini hosil qiladi va stabil holatga kelishi mumkin. Stabillash holati birlamchi yoki ikkilamchi uglerod atomidan uzilish orqali sodir bo'lishi mumkin. Tret-oktil karbokationidan birlamchi ugleroddan protonning uzilishi ikkilamchiga nisbatan 4 barobar tezroq sodir bo'ladi. Bu bilan reaksiya mahsulotida izooktenlar nisbati aniqlanadi. Ushbu efirning stabilligi minimal harorat bilan ya'ni reaksiya borish sharoitiga bog'liq bo'ladi. Efirning stabilligi olefinning molekulyar massasi oshishi bilan kamayadi. Olefinlarni oligomerlashda oraliq mahsulot sifatida fosfat kislota efirlari hosil bo'ladi. Butenlarning oligomerlanishi jarayoni mexanizmi trimetil pentenning birikmasi hosil bo'lishi bilan izohlanadi [11].

Tadqiqotlar natijalari shuni ko'rsatadiki, 1-butenning qattiq va suyuq fazadagi katalizatorlardan foydalangan holda oligomerlanishi asosiy holatda trimetil pentanlar (31-44% gacha) va dimetil geksenlar (26-33% gacha) hosil bo'ladi. Bu katalizatorlarda oligomerlanishdan chiqqan birlamchi mahsulot uchta tetra almashingan alkenlar hosil bo'ladi va u keyinchalik krekinglanadi (asosan tetralmashingan alkenlar). Bu jarayondan hosil bo'lgan yengil olefinlar ya'na qayta oligomerlanish jarayoniga qaytariladi. Amorf alyumosilikat ishitirokida n-buteni dimerlashdan bu jarayonning farqi shundaki, ushbu jarayon Uitmorning standart karbokation mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi, dimer fraksiyasi asosan 3, 4-dimetilgeksenlar va kam miqdorda trimetilpentenlar va metil geptenlardan tashkil topgan [12].

Ishga muqobil tarzda alyumin saqlovchi mikrokristall katalizatorlari ishitirokida 1-buteni oligomerlashda mahsulot tarkibida 70-80% dimetil geksenlar va 10-5% trimetilpentenlar hosil bo'ladi.



Alkenlarni geterogen katalitik oligomerlash mexanizmi xuddi kislotali kataliz sxemasiga o'xshab boradi. Bu holatda karbokationlar erkin bo'lmaydi, balki katalizatorlar yuzasida adsorbsiyalanadi va yuzada alkoksil birikmalar yoki murakkab efirlar hosil qiladi [13].

Taxmin qilinishicha reaksiyada geterogen katalizatorning kislota markazi va olefinning  $\pi$ -elektroni initsiator ta'sirida erkin H ga hujum qiladi. To'liq proton ko'chishi sodir bo'lib, adsorbsiyalangan karbokation hosil bo'ladi. Ajralish bosqichi esa desorbsiya bosqichi kabi sodir bo'ladi. Bunda desorbsiya natijasida alkenning istalgan izomeri hosil bo'lishi mumkin. Bu hodisa har bir mahsulotning termostabilligi va metilning va vodorodning energetik himoya qavatlarida siljishlar sodir bo'lishi bilan izohlanadi. Protonlangan oraliq formalar yuqori reaksiyon xususiyatni namoyon qiladi. Ushbu jarayon geterogen katalitik reaksiyalarning kislotalik yuqori selektivligi bilan izohlanadi. Ulardan protonning ajralishi olefin molekulasida qo'shbo'g'ning migratsiyasiga olib keladi. Chiziqli tuzilishga ega bo'lgan karbokationlar izomerlanishi natijasida tarmoqlanishi mumkin, bu esa

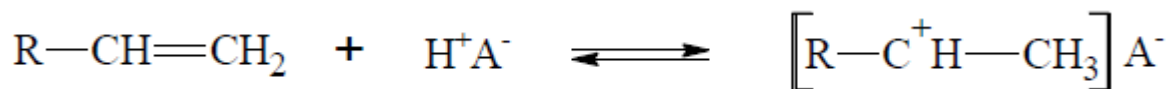
uglevodorlarning zanjirli izomerlanishiga olib keladi. Karbokationlardan olefinlar molekulalarini ajratib olish kreking va boshqa jarayonlar bilan izohalandi [14].

Oligomerlashda geterogen katalizatorlarning qo'llanilishi. Yengil alkenlarning gomogen katalizator ishtirokida oligomerlanishi yuqori faollik va selektivlikka ega, ammo shu bilan bir qatorda bir qancha kamchiliklari bor, misol uchun, metallorganik katalizatorning mahsulotdagi qo'shimcha birikmalarga sezgirligi, mahsulotdan katalizatorni ajralish va eritishning qiyinligi, katalizatorni qayta ishlatish imkoyatining cheklangan miqdorda ekanligi. Geterogen katalizatorlarda oligomerlanish jarayonini olib borish barcha turdagi kamchiliklarni yo'qolishiga va jarayonni ekologik xavfsiz holatda olib borishga olib keladi. Shuning uchun alkenlarni oligomerlanish reaksiyalarida geterogen katalizator ishlatish sinab ko'rilgan. Etilenning kislotali katalizatorida oligomerlanish xususiyati judayam past, shuning uchun tarkibida Ni kabi metallardan tashkil topgan qattiq katalizatorlar ustida ko'plab tadqiqotlar olib borilgan [15].

Eng birinchi geterogen katalizatorlar sifatida alyumosilikatdagi nikel oksidi qo'llanilgan, u etilen va propilenni yuqori samaradorlik bilan dimerlash xususiyatiga ega. Ushbu katalizatorlar tabiatining faolligi ilk bora XX asrning 50-yillarida ko'rib chiqilgan, keyinchalik esa ushbu tarkib takomillashtirilgan. Xougen tomonidan olib borgan tadqiqotlariga asoslanib shudnay xulosa qiladi: alyumosilikatdagi nikel oksidi kislotali katalizator xossasiga ega va propilenni dimerlanishini karbokation nazariyasiga bog'lagan. Ammo ushbu katalizator qo'llagan holda etilenning dimerlanishida bir oz miqdorda uglerod oksidi qo'shish bilan bosimni oshirilgan va bu esa aktiv markazlarda reaksiya borishini va katalizator kislotali mexanizm bo'yicha ta'sir qilmayotganini ko'rsatadi [16].

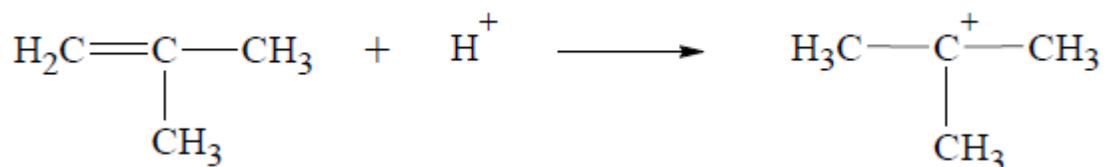
Olib borilgan ishlar natijalariga ko'ra shunday xulosa qilinganki, katalizator yuzalarida Ni-H markazlari mavjud bo'lishi katalizatorning faolligiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi. So'nggi olib borilgan ishlarda ikki turdagi nikel bilan bog'langan va kislota markazlari bilan bog'langan aktiv markazlar mavjud. Qarashlar Ni zarrachalari tarafda chunki ular etilenni faollashiga va oligomerlanishiga

javobgardir. Ko'pgina izlanishlar natijasi shuni ko'rsatadiki, Ni zarrachasini katalitik oksidlanishida Ni ning faol markazlari soni 0 bilan 2 oralig'ida joylashgan. Misol uchun, mualliflar tomonidan seolit matritsasiga joylashtirilgan NiO yuqori dispers markazlari faol markazlar sifatida xizmat qiladi.



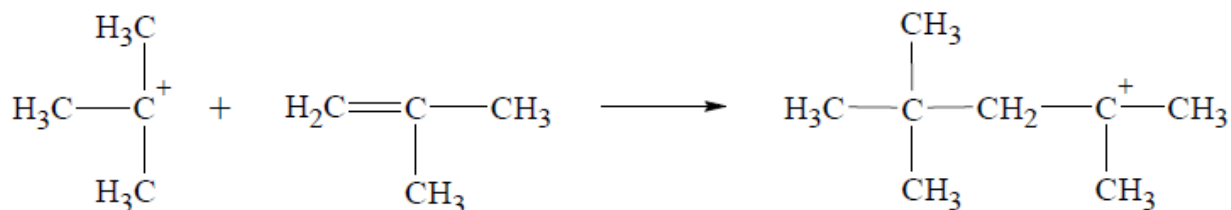
Bu oldingi qilingan ishlar natijalarini biroz inkor qilib, Ni<sup>2+</sup> ionining tiklanishi nikel oksidi faolligini pasaytiradi [17].

Etilenni nikelsaqlovchi seolitli katalizatorlar ishtirokida oligomerlanish va dimerlanishiga javobgar bo'lgan markazlar koordinatsion sferada to'yinmagan izolirlangan Ni<sup>2+</sup> bilan Al<sup>3+</sup> ionlari bo'ladi.



Ammo nikel asosida olib borilgan bifuksional katalizatorlarni o'rganish natijalari ko'p ishlarda faol markaz sifatida izolyatsiyalangan 1 valentli Ni kationi ko'rsatadi [18].

Mualliflar etilenni oligomerlanishida mezoporist tashuvchi agent Al-MSM-41 panjarasining zaryadini kompensatsiyalovchi Ni<sup>+</sup> va dehidratlangan Ni<sup>2+</sup> zarrachalari katalitik faollikka ega bo'ladi.



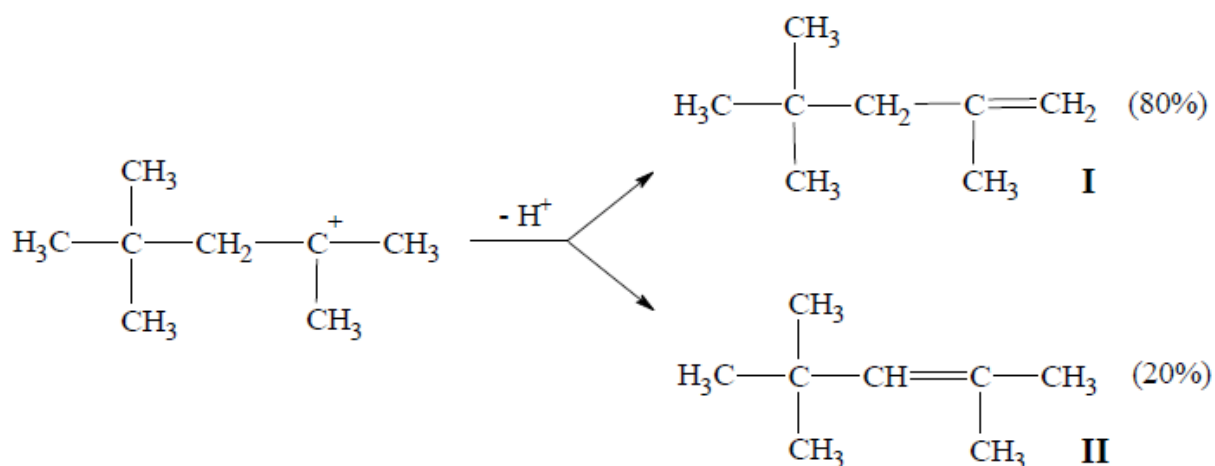
Ni<sup>+</sup> ioni asosan izolirlangan Ni<sup>2+</sup> ning katalizatorning atmosfera bosimi yoki past bosimda H<sub>2</sub> yoki CO yordamida yuqori haroratlarda (350-450°C) yoki etilenning katalizator bilan kontakti yordamida termik qaytarilishi hisobiga hosil bo'ladi [19].

Mualliflarning ushbu xulosasi etilenning oligomerlanishida induksion bosqichi katalizator qaytarilganda yo'qolishi bilan isbotlanadi. Martinezning Iks So ishlaridagi ma'lumotlarga tayangan holda olib borgan so'nggi tadqiqot ishlarida Ni-beta katalizatorlarida etilenning oligomerlanishi va faollanishi 25°C va -20°C

haroratda seolit parjaralarida ion almashinish uchun javobgar bo'lgan faol markazlarida sodir bo'ladi bo'ladi. Ularning natijalari shuni ko'rsatadiki, CO ning adsorbsiyalanishi xona haroratida  $\text{Ni}^{2+}$  ionini  $\text{Ni}^+$  ga qaytaradi. Bu esa  $\text{Ni}^+$  markazlarini faollik tabiatini o'rganish bo'yicha Iks So olib borgan tadqiqotlari natijalarini inkor qiladi. Reaksiyaning boshlang'ich bosqichlarida  $\text{Ni}^+$  zarrachalari mavjud bo'lmaydi, uning o'rniga reaksiya mahsuloti sifatida esa  $\text{Ni}^{2+}$  hosil bo'ladi. Nikelsaqlovchi shimdirilgan katalizatorlarda etilenning reaksiyaga kirishishi undagi Ni ning tarkibdagi ulushining ma'lum darajasigacha chiziqli bog'lanish bilan oshib boradi, undan yuqori konsentratsiyalarida esa deyarli o'zgarmasdan qoladi [20].

Bunday bog'liqlik etilenning oligomerlanishida faol markazlar sifatida xizmat qiladigan va katalizatoridagi ionalmashinish markazlaridagi izolyatsiyalangan  $\text{Ni}^{2+}$  kationlarining miqdori bilan izohalandi. Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatadiki, katalizator faolligi va oligomerlanish mahsulotlari unumdorligi nikelning shimdirilish usuliga bog'liq. Katalizatorlarni tayyorlashda ionalmashinuvchi usuldan foydalanilishi tashuvchi yuzasida aktiv komponentlarning bir tekisda tarqalishi bilan izohlanadi va bu katalizatorga yuqori faollik xossasini beradi. Ionalmashinuvchi katalizatorlarini qo'shimcha  $\text{Ni}^{2+}$  ionini bilan boyitilishi natijasida xuddi shunday faollikka ega bo'lgan katalizatorlar hosil bo'lishiga olib keladi [21].

Shimdirishning ionalmashinuvchi usulidan foydalanilganda uning tarkibiga nikelni faolligini yo'qotmagan holda kiritish imkoni yuzaga keladi.



Nikel saqllovchi bifunksional katalizatorlardagi faol markazlar etilenning

oligomerlanishida kislotalilik xossa bo'yicha Lyuis yoki Brensted turiga mos keladi. Katalizatorlarning faolligi ularning kislotalik xossasi bilan bevosita bog'liq ekanligi aniqlandi. Ammo, katalizator yuzasidagi kislotali markazlarning konsentratsiyasining yuqori bo'lishi katalizator g'ovaklarida og'ir oligomer mahsulotlarning to'planishi hisobiga katalizator defaollanishiga olib keladi. Katalizatorning har xil turdagi uglevodorodlarga bo'lgan selektivligi uning kislotalik xususiyatiga bog'liq [22].

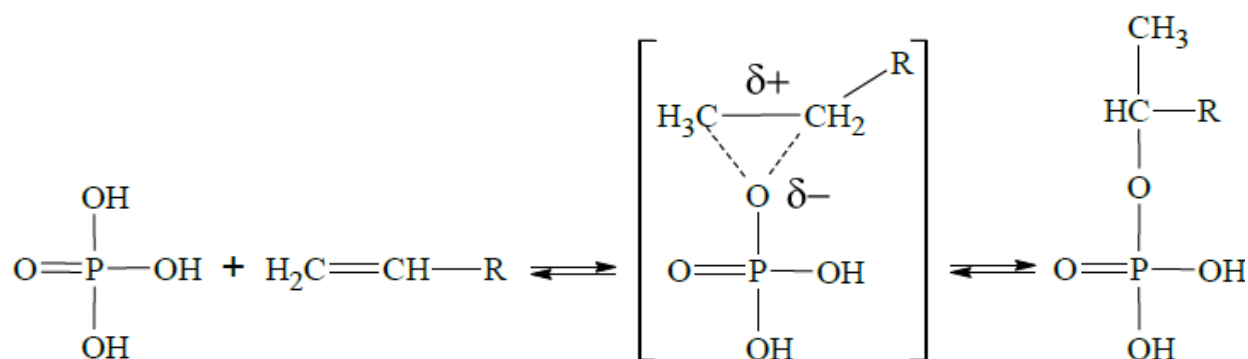
Ko'p miqdordagi C4 va C6 olefinlarning kam kislotali faol markazga ega bo'lgan katalizatorlar ishtirokida olinishi. Bu jarayonlar tarkibdagi komponentlar bilan ta'sirlashish Shults-Flori tanlanish xossasiga ko'ra boradi ( $C4 > C6 > C8 > C10$ ). Kislotali markazlar konsentratsiyasining ko'payishi natijasida mahsulot tarkibidagi C4-C6/C8 mol nisbati kamayadi. Bu shuni ko'rsatadiki, ikkilamchi kislotali katalizator ishtirokida boruvchi qo'shimcha reaksiyalarning (kondensatsiya yoki getero-oligomerlanish) borish ehtimoli, birlamchi mahsulotlar hosil bo'lish reaksiyalariga nisbatan yuqoriroq bo'ladi. Etilenning konvesiyasini katalitik tizim, reaktor turi, erituvchi mavjudligi va boshqalar ta'sirlashish sharoitida harorat bilan bog'liq funksiyasi bitta yoki ikkita yuqori faollik sohasiga ega: past haroratlarda ( $50-150^{\circ}\text{C}$ ) va yuqori haroratlarda ( $300^{\circ}\text{C}$ ) [23].

Yuqori harorat oligomerlanish mahsulotlarini krekingiga olib keladi va katalizatorni tezda defaollanishiga olib keladi, buning oqibatida esa oligomerlanish jarayoni tezligi pasayishi kuzatiladi. Reaksiyani olib borish harorati va oligomerlaning parchalanish harorati o'zaro bog'liq. Misol uchun,  $150^{\circ}\text{C}$  haroratdan past bo'lgan sharoitlarda oligomerlanish yuqori selektivlik namoyon etadi, bunda uglerod atomi juft sondagi bo'lgan mahsulotlar hosil bo'ladi (asosan C4 va C6 olefinlar) va bu jarayonni "haqiqiy" oligomerlanish deb qaralishi mumkin. Ammo yuqori haroratlarda asosiy omil katalizatorning kislotali markazlarida boruvchi reaksiyaning sodir bo'lishi hisoblanadi (zanjirning izomerlanishi va getero-oligomerlanish). Shuning uchun jarayonni yuqori haroratda olib borilishi C8 va C10+ ta uglerod saqlovchi uglevodorodlarning miqdori katta ekanligi, hamda, reaksiya harorati oshib borishi bilan tarkibida toq

sonli uglerod atomlari saqlagan uglevodorodlarning miqdori oshib borishi bilan tavsiflanadi [24].

Katalizator yuzasi shakliga ko'ra ta'siri qattiq katalizator g'ovaklarida molekullarning borligi va harakatchanligi bilan bevosita bog'liq. Mezog'ovaklar yuqori oligomerlarning tarmoqlangan zanjiri diffuziyasini ta'minlaydi, bu esa katalizatorning defaollanish tezligini kamayishiga va mikrog'ovalik katalizatorlariga nisbatan yuqori faollikka ega bo'lishiga olib keladi. Etilenni oligomerlashda qo'llaniluvchi asosi nikel bo'lgan va ko'p o'rganilgan katalizator tashuvchilari seolitli va amorf alyumosilikatlari hisoblanadi. Metallsaqllovchi Y shakldagi seolitlarning ionalmashinish hisoblangan nikelli katalizatorlarda defaollanish tezligi yuqori ekanligi aniqlandi. Olib borilgan ishlar natijasida shunday xulosa qilindiki, xona haroratida va NiCaY namunalarida etilenning aylanishi 15-20% ni, butenlarning hosil bo'lish selektivligi 12-62% ni tashkil etadi. Etilenni to'liq oligomerlanishi Ni-NaY da katalizatorlarida almashinish darajasi 3,5 MPa bosimda va 80-140°C haroratda alohida reaktorda olib borilganda 40% almashinish darajasi aniqlandi va bunda tarkibida 3,7% nikel saqlagan katalizator hosil bo'ldi [25].

Xomashyoning 2 soat<sup>-1</sup> tezlikda uzatilganda C10+ uglevodorodlar 26% hosil bo'ldi. Defaollovchi mahsulotlarning seolit mikrog'ovaklarini to'silishi hisobiga katalizatoridagi tezda defaollanishning oldini olish uchun g'ovaklar miqdorini ko'payishiga olib keluvchi dealyuminlash jarayoni olib borildi.



Nikel saqllovchi dealyuminlangan Y turdagi seolitlar, etilenning 50°C harorat va 4 MPa bosimda va erituvchi sifatida geptandan foydalanilganda oligomerlanishida yuqori faollik namoyon qildi [26].

## Dimerlanish jarayoni kimyosi

Reaksiya natijasida juft sondagi C4-C12 ta uglerod atomi saqlagan olefinlar olindi. Mualliflar etilenni oligomerlanishi reaksiyasini yumshoq sharoitlarda (120°C, 3,5 MPa bosimda) yangi turdagi stabil bifunksional Ni-beta katalizatorlari (Si/Al=12, 1–10 mass. % Ni saqlagan) ishtirokida olib borish mumkinligi aniqlandi. Ni-beta katalizator tarkibidagi Ni miqdorining o'sishi 2,7% ga qadar oshirilganda etilenning aylanishi darajasi ortib boradi, undan so'ng tarkibdagi miqdori 85-87% ga yetganda esa o'zgarmas bo'lib qoladi. Olib borilgan sharoitlarda katalizatorlarning defaollanish hodisasi umuman kuzatilmadi. Katalizator tarkibida  $\text{Ni} \leq 2,0$  ms. % miqdorda bo'lganda butenlarning chiqish unumi yuqori. Nikel o'z ichiga olgan tarmoqli-tuzilgan MSM stiolitlari etilendan oligomerizatsiya qilishda yuqori katalitik faollik ko'rsatadilar. Etilenning deyarli to'liq konvertatsiyasi NiMCM-41 (0.73-3.84% Ni) namunalari bo'yicha 150 ° C, 3.5 MPa, da geptan aralashmasi bilan boradi Bu katalizatorlar yuqori barqarorlik (144 kundan ko'proq ) va yuqori dizel fraktsiyasida oktan soni (41%) gacha bo'ladi. reaksiya mahsulotlarining unumi yuqori bo'lganligini ko'rsatdi. Tajribada Ni-MBY-36, Ni-AlMCM-41, Ni-MBY-48 150-200°C da etilenni oligomerlanish reaksiya namunalari va geptan 3.5-4 MPa bosimda yaxshi boradi. 1 soatda katalizator faoliyati kislotaliligi ortishi bilan. C4 ning massasi 40-50 ortadi. Olefinlarning oligomerlanish jarayonida asosiy mahsulot C4 bo'ladi. C6; og'irligi 35% gacha bo'ladi. Olefinlarining chiqish unumi kislotalar kontsentratsiyasi kam bo'lgan katalizatorlarda olib borilganda yaxshi bo'ladi [27].

Katalizatorlar kislotaliligining ortishi C8 olefinlar (massa ulushi 20-25%), C10 (massa ulushi 10-15%) va C12 (massa ulushi 5-8%) miqdori oshishiga olib keladi. Bundan tashqari, turli tuzilishga ega bo'lgan ikkita nikelni o'z ichiga olgan seolitlarning katalitik xususiyatlarini o'rganish natijasida NiMSM-22 va NiMSM-36 namunalari o'rganildi. Tadqiqotchilar sulfid shimdirilgan qo'zg'aluvchan qatlamli reaktor bilan jihozlangan texnologiyani ishlab chiqdilar. Har doim aralashtirgichli reaktorda NiMCM-41 (0,5% Ni, Si / Al = 30 %) barqaror faoliyat ko'rsatdi va hech qanday deaktivatsiyaga uchramadi. Seolitli holda, 30° C va 3

MPa, 170 soat vaqt ichida, etilenning konvertatsiya qilish 95% dan ortiq bo'ladi. Reaksiya yuqori darajada tanlangan bo'lib, Shulsa-Flori tipidagi taqsimot bilan olefinlarning hosil bo'lishiga olib keldi. 70° C dan yuqori haroratlarda, asosan, C6-C10 olefinlari hosil bo'ladi. Tadqiqotchilar reaksiyada nikel tarkibidagi alyumosilikatlarning katalitik faolligini 100° C reaksiya temperaturada, 1,5 MPa bosim va 4 soatdan keyin lyumosilikatlarga yutilish tezligi bilan o'rganishdi. Etilen konversiyasining konsentratsiyasi maksimal qiymati 23% ga, nikel miqdori esa 1,5% ga teng bo'lganligi aniqlandi. 1-geksen hosil bo'lishining selektivligi Si va Al mol nisbatlarini 25 dan 500 gacha ko'paytirish bilan 7 dan 16,8% gacha ko'tarildi. Barcha katalizatorlarning reakstida 440 daqiqa o'tgandan so'ng konversiyani 14,9% dan 7,2% gacha kamayadi. Etilen Ni ni o'z ichiga oluvchi amorf alyuminosilikatlarni Ni 1,6-3,84% gacha konsentratsiyali konversiyalash darajasi. 120-140 C da, 3,5 MPa bosim va 1 soat oralig'ida alyuminosilikatlarga yutilish tezligi 97,7% ni tashkil etganligi aniqlandi [28].

Tayyorlangan katalizatorlar bo'yicha olingan oligomerlarning molekulyar massasi shulz-Flori taqsimotiga mos keladi. Shu bilan birga, ion almashuvi usuli yordamida olingan katalizatorlar, geksenga qaraganda, oktenlarning yuqori konsentratsiyasini ko'rsatib berdi. Oddiy Shulz-Flori o'sish modelidan ko'rsatib berdi. Anionning modifikatsiyalangan metall oksidi, shuningdek, ikki tomonlama nikel o'z ichiga olgan tizimlar uchun tashuvchi sifatida ishlatiladi va asosan etilenning dimerizatsiya uchun katalizatorlar bo'lib xizmat qiladi. Tadqiqotchilar , Ni ning massa ulushi 1.7% bo'lgan katalizator ustida (5°C, 0,17 MPa, hal qiluvchi - geptan) etilenning konversiyasi 85-100% qilish darajasiga erisha oldilar. Bu katalizator Ni / SO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alyuminiy oksidida ion almashinuvi va undan so'ng sulfatlash natijasida olingan. Jarayonni 25° C atrofida bo'lgan haroratda olib borish ba'zi deaktivatsiya va ikkilamchi mahsulotlarning paydo bo'lishiga olib keladi. 1-buten va 1-geksenning hosil bo'lishining unumi 90% va 100% ni tashkil etdi [29].

C3-C4 alkenlarni oligomerizatsiya qilish uchun katalizatorlar seolit (MOGD jarayoni) va diatomli yerga joylashtirilgan fosfor kislota (Captoly jarayoni) kabi qattiq kislota katalizatorlari karbon ionlarini o'z ichiga oladi.

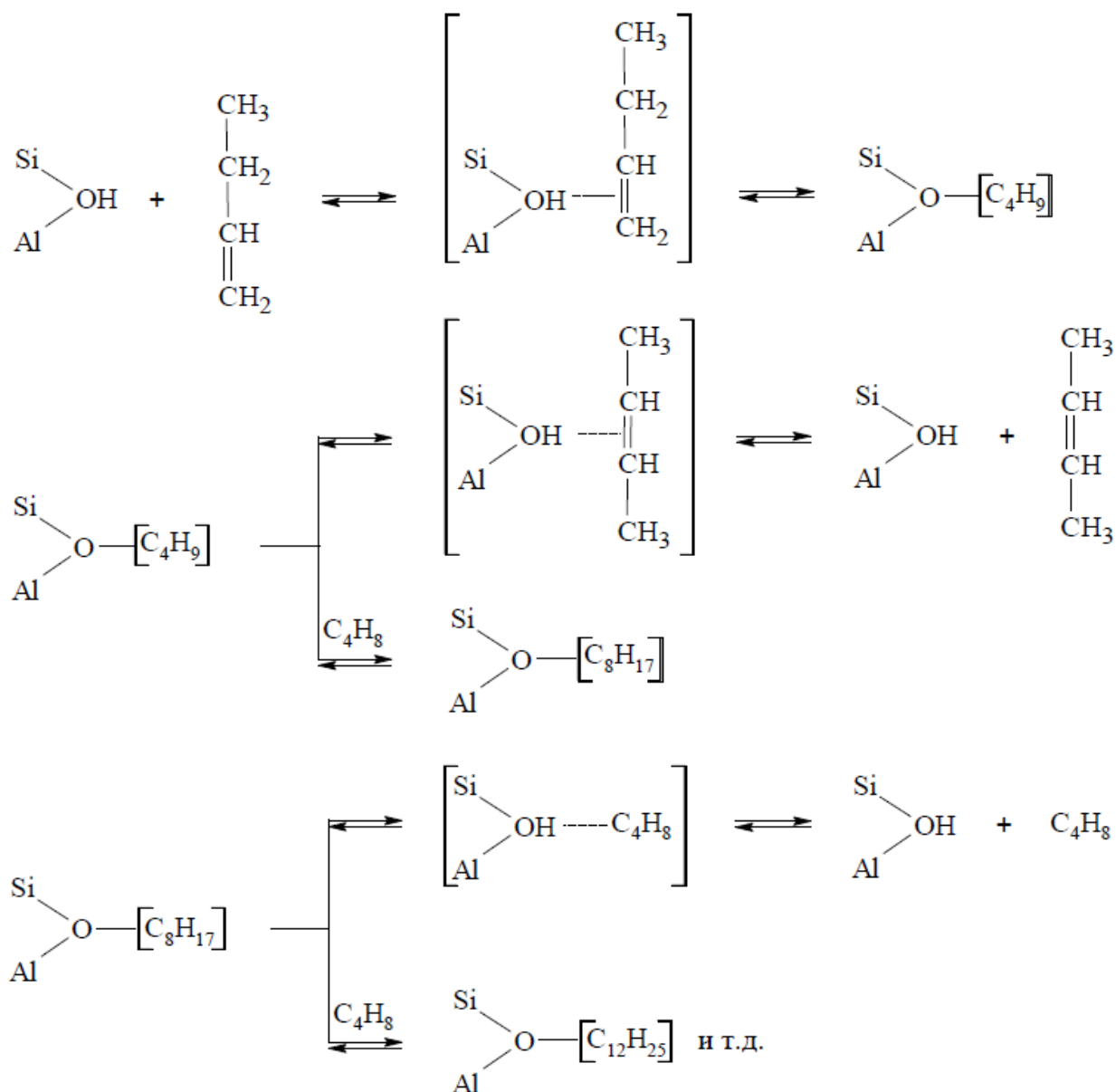
Mexanizm orqali C3-C4 olefinlarini oligomerizatsiyasini katalizlashtirish imkoniyatiga ega. Qattiq fosfor kislotasi asosida suyuq dimerlar, trimerlar va quyi olefinlarning tetramerlarini tayyorlash uchun keng tarqalgan. Qattiq fosfor kislotasi (TPA) uchun yengil olefinlar oligomerlanishini asosan ishlab chiqarish polimerbenzinlar uchun, shuningdek, kerosin ishlab chiqarish uchun, ko'p yillar davomida izlanishlar olib borildi. Hosil bo'layotgan moddalarning unumini bir me'yorda saqlash uchun fosfor kislotasi ishtirokida sanoatda alkenlarning oligomerlanishi 150-250° C harorat va 2-6 MPa bosim amalga oshiriladi. Haroratning pastki chegarasi fosfor kislotasi bilan qisqa zanjirli olefinlarning bir tekisda bog'lanishiga to'sqinlik qilish kerakligi bilan izohlanadi. Jarayonning yuqori haroratda olib borish kokslarning paydo bo'lishini oldini oladi va katalizatorning umrini uzaytiradi. Har xil jarayonlarda olefinlarni konversiyalash darajasini 40-80% gacha, qayta ishlash bilan esa 95% gacha olib chiqiladi [30].

Hosil bo'layotgan moddalarning unumini yuqori darajada saqlash uchun fosfor kislotasi, va ularning nisbatining suvsizlanishi darajasiga qarab o'zgaradi. Ortofosfor perofosfor va metafosfor kislotalarning aralashmasidan foydalanilganda, jarayonda geksenning oligomerlanishi fosfor kislotasining konsentratsiyasi kamaytirilishi bilan ortadi.

Katalizator aralashmasi darajasi 93 dan 97% va mahsulotning o'rtacha molekulyar og'irligi 139 dan 151 gacha bo'lganda, propilenning oligomerlanish konvertatsiya darajasini o'sishiga sabab bo'ladi va 92 - 99% gacha ortadi [31].

Reaksiya borishiga ta'sir qilmagan holda turgan metafosfor kislotaning shakllanishini oldini olish uchun suv xom-ashyoga oz miqdorda (0.1-0.15 % massa ulush) qo'shiladi. Oligomerlanish jarayonida fosfor kislota va TFA ning yuqori chegarasi yengil alkenlarning mahsulot chiqish unumiga, jarayon haroratiga, katalizator va xom-modda tuzilishiga bog'liq. Qayta ishlash uskunalarining korroziyaga chidamliligini oshirish uchun H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ning eritmasi tanlab eritmaga o'tkaziladi. Odatda 11% li H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ishlatiladi. Kislotaning yuqori kontsentratsiyasi qaytar reaksiyalar, izomerlanish va dimerlanish reaksiyalarida olifenlarning

reaksion yuzasiga sezilarli darajada ta'sir ko'rsatadi. Shuning natijasida olefinlarning ortofosfat kislota katalizatorigida ko'pgina mahsulotlari olingan.



Yuqori haroratda ishlab chiqarilgan oligomerlanish mahsuloti sifatida og'ir olefinlar mahsulotlarni ko'rsatishimiz mumkin [32].

Ilmiy izlanuvchilar butenlarning oligomerlanishidan, asosan, C8 uglevodorodlarini geksenning oligomerizatsiyasi jarayonida, esa C12-C18 uglevodorodlarning 28-48% va C6 va C7 uglevodorodlarning 2-6% i hosil bo'lganligini aniqladilar. C8 fraksiyasining oligomerlanishini harorat oshib borganda, harorat 70° C dan 150° S gacha ortganda unum 66% dan 21% gacha

kamayadi. Oligomerizatsiya mahsulotlarining chiqish unumi haroratning kamayishi bilan ortadi. C8 fraksiyasining asosiy qismi trimetilpentenlardir, ammo oz miqdorda dimetil geksen ham hosil bo'ladi. Olib borilayotgan haroratda trimetilpentenlar ya'ni alkenlar miqdori reaksiyalari natijasida sezilarli darajada kamayadi. Fosfor kislotaning temperaturasi va konsentrasiyasini nazorat qilish orqali benzin va dizel mahsulotlarining chiqish unumini nazorat qilish imkoniyati mavjud. Past harorat va yuqori darajadagi gidratatsiyaoligomerlanishning pasayishiga olib keladi. Juda kam gidratatsiya darajasida, benzin vositalarining chiqish nisbati haroratga bog'liq bo'ladi [33].

Katalitik jarayonlar. Ko'p miqdorda ishlatiladigan polimer moddalar polipropilen va butan-butilen fraksiyasini olish jarayonlaridir. Ko'pgina tadqiqotlarda C2-C4 aralash olefinlarni qayta ishlash bilan bog'liq. Xom-ashyo sifatida etilen ishlatiladigan bo'lsa, benzinning ulushi ortadi, avtomobil oktanli (MON) 82 va bir tadqiqot oktanli (Ron) 96. Mahsulotlar oligomerizasyon propan-propilen ulushi hisoblanishadi soni 94-97 (Ron) yoki 81-84 tashkil etadi (Mon bilan olingan) benzin fraksiyasi butenes aralashmasi Mon oligomerizasyon 81-85, Ron olingan bo'lsa - 100, va Propene ning oligomerizasyonu, buten aralashmasi benzin ulushi MON 82,5 Ron 97 % bo'ladi [34].

Bundan tashqari, Fischer-Tropsch usulida qattiq fosfor kislota katalizatorida tayyorlangan alkenlarni oligomerizatsiya qilish ishlari boshlandi. Tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, Shunday qilib vodorodlangan oligomerizatsiya mahsuloti 86-88 oktanli songa teng bo'ldi. bu C3-C5ning katta qismini qayta ishlash mahsulotiga nisbatan yuqori. Xom ashyo tarkibidagi propilen va pentenlarning mavjudligi tarmoqlangan holda olingan mahsulot tarkibining pasayishiga olib keladi. Quyidagi reaksiya natija alkenler qobiliyati C3- C5 aralashmalari uchun o'rnatilgan edi: izobutilen> metil buten> = n-buten, Propen> n-penten. Propilen, propan va oltingugurtli aralashmalarining va dien birikmalar, katalitik reaksiyalarda butan-butilen fraksiyalari oligomerlanish mahsulotlar tegishli cho'kindilar (2-3 hafta bir necha oygacha) katalizator hayotini kamaytiradi. Azot fosfor kislotasi katalizator sifatida zaharli birikmalar. Ommaviy axborot vositalari tomonidan yangi imkoniyatlar

taklif qilingan. Tadqiqotlarda bir qator (zeolitleri, alyuminiy oksidi, faollashtirilgan ko'mir) bor bo'lsa-da ko'pincha, TFA, kremniy-ni-o'z ichiga olgan katalizatorlar ishlatiladi [35].

Amaliyotda fosfor kislotasi katalizatorining strukturaviy xususiyatlari sezilarli darajada o'zgaradi. Issiqlik va og'ir mahsulotlarning konlari ta'siri ostida reaktor quvurlarida tashuvchi boncuklarning kuchlanishi va shishishi yo'qoladi. Barcha fosforik kislota oligomerizatsiyasi katalizatorlarining umumiy kamchiliklari mavjud: qisqa muddat (2-6 oy), kislota ekish, uskunalar korroziyasi va registratsiya O'tkazilgan sarflanadigan katalizatorni reaktorlardan olib tashlash va uni yo'q qilish ma'lum texnik va ekologik muammolarni taqdim etadi. Shunga qaramasdan, fosforik kislota katalizatori o'zining yuqori faolligi va selektivligi tufayli tarkibida va ishlab chiqarish texnologiyasida sezilarli o'zgarishsiz raqobatdadir [36].

COD texnologiyasi C-9 Zeol-5 zeolitiga asoslanib COD-9 katalizatorini Süd-Chemie dan foydalanadi. 200-300 ° S haroratda va 4,5 MPa bosimida xom xalk kislotalari, shu jumladan benzinlar uchun 19% bo'lgan 80% alkenlarni ifodalovchi suyuq mahsulotlarning hosiloti 97 foizga etadi. Katalizatorning yangilanishi aylanishi 20 dan 80 kungacha davom etadi. Hidrogenatsiyadan keyin dizel fraktsiyasi yuqori setan raqamiga (52-54 p) ega. Benzinning fraktsiyasi nisbatan past oktanli raqamga ega: 81-85 ppi yoki 74-75 ml. COD jarayoni Janubiy Afrikadagi Mossgas (hozirgi PetroSA) neftni qayta ishlash zavodida 1992 yilda ishga tushirilgan va PetroSA Mossel Bay zavodida [37].

Seolitlarga asoslangan katalizatorlar yuqori faolliklarga ega, lekin ayni paytda yuqori darajadagi deaktivatsiyaga ega. Keyinchalik stabil, MCM kabi mezobstrukturalangan zeolitlarga va aluminosilikatlarga asoslangan katalizatorlardir. Ba'zi hollarda ular etilenni deyarli to'liq konvertatsiya qilishni ta'minlaydilar. Neylon o'z ichiga olgan zeolitlar yoki alüminosilikatlardan katalizatorlar sifatida etilenni oligomerizatsiya qilish asosida motorli yoqilg'ilarni olish usullari "Mobil Oil Corporation"[38].

Ammo ilgari ko'rib chiqilgan katalizatorlar bilan solishtirganda, zeolitlar uchun jarayon yuqori harorat va yuqori bosim talab qiladi. Bosim va haroratning ko'tarilishi oligomerizatsiya chuqurligiga ijobiy ta'sir ko'rsatadi. Ammo yuqori haroratda yorilish, aromatizatsiya, vodorodni qayta taqsimlashning yon reaksiyalari yuzaga keladi, bu esa katalizatorni o'chirishga olib keladi [39].

Polar qo'shimchalarning selektivlikka ta'siri katalizatorning kislotali uchastkalarining qisman bloklanishiga bog'liq. Bunday sun'iy o'chirish natijasida uning faoliyati pasayadi, oligomerizatsiya darajasi pasayadi va dimerlar uchun tanlanganlik kuchayadi. Xuddi shunday ta'sir ham inert hal qiluvchi, masalan, alkan aralashmalaridan foydalanish orqali erishiladi [40].

Kiruvchi og'ir mahsulotlarning shakllanishini minimallashtirish uchun oligomerizatsiya jarayoni eng kamida ikki bosqichda amalga oshiriladi: 1-reaktsiya zonasida izobutilenning dimerizatsiyasi 85% dan ko'p bo'lmagan konversiyalash darajasiga o'tkaziladi, hosil qilingan dimer qayta tiklanadi va chiqariladi va reaksiyaga etmagan izobutilen 2-bosqichda qo'shimcha dimerizatsiyaga uchraydi reaksiya zonasi [41].

Zamonaviy dvigatel yoqilg'ilari uchun ekologik xavfsizlik talablarini kuchaytirish global tendentsiyasi ulardagi aromatik va oltingugurt va kislorod tarkibidagi birikmalarni tarkibini cheklaydi. Shuning uchun yoqilg'ining muqobil oktan hosil qiluvchi tarkibiy qismlariga ehtiyoj bor. Ushbu jihatlarni hisobga olib, nurli C2-C4 alkenlarni oligomerizatsiya qilish, shuningdek, o'n yillar ilgari, zamonaviy ekologik toza yonilg'i yoqilg'ining yuqori oktanli qismlarini olishning samarali usuli hisoblanadi. An'anaviy jarayonlar bilan taqqoslaganda, masalan, alkillash, oligomerizatsiya mahsulotlarning taqsimlanishida katta moslashuvchanlikdan iborat muhim afzalliklarga ega, bu yonilg'i bozorida o'zgarishlarga javob berishga imkon beradi. Katalizatorning xarakteriga va uning ish sharoitlariga qarab, uni olish mumkin [42].

Tadqiqot katalizatorlar, oqim shartlari, mahsulotlarning tarkibi va olefinlarning dimerizatsiya mexanizmi bo'yicha adabiyotlarni ko'rib chiqadi. Turli tuzilmalarning yuqori olefinlarini sintez qilish usuli sifatida dimerizatsiyaning

katta amaliy qiymati ko'rsatilgan. Propilenning dimerizatsiyasi misoli katalizatorning faolligi va reaksiya yo'nalishi o'rtasidagi munosabatni ko'rsatadi.

Katalizatorlarning faoliyati va selektivligini tahlil qilish, turli dimerizatsiya usullarining samaradorligi berilgan. Ularning sanoatni amalga oshirish nuqtai nazaridan. Juda faolligi bilan murakkab organometalik katalizatorlar ta'siri ostida olefinlarning dimerizatsiyasi bo'yicha adabiyotlar batafsil ko'rib chiqilgan. Dimerlarni neft kimyosi va asosiy organik sintezning oraliq mahsuloti sifatida ishlatishning asosiy yo'nalishlari [43]

1964 yilda propilen metatezizlarining katalitik reaksiyasi aniqlandi va bugungi kunga qadar ko'plab ilmiy ishlar va ko'plab sanoat jarayonlarda amalga oshirilgan sezilarli nazariy va amaliy natijalar to'pland. Yaqinda katalitik metathesis reaksiyalari yangi amalda muhim bo'lgan moddalar va materiallarni yaratishda tobora ko'proq foydalanilmoqda. Ushbu reaksiyalarga asoslangan strategiya nozik organik kimyo klassik usullari bo'yicha bir necha afzalliklarga ega: past bosqichli, xom ashyo mavjudligi, ishlatiladigan katalizatorlar ishlab chiqarilishi. Eng muhim ilmiy yutuqlar orasida metathesiz reaksiya mexanizmini, uning kinetik va termodinamik qonuniyatlarini o'rganish, homogen va heterojen katalitik tizimlarni izlash va sintez qilish bo'yicha ishlarni ta'kidlash kerak [44].

Ushbu maqola etilenni oligomerizatsiyasini vosita yoqilg'ini sintez qilish uchun oraliq bo'lgan alfa-olefinlarni ishlab chiqarish maqsadida va tabiiy gazdan etilenni ishlab chiqarish uchun ko'plab yangi usullarni o'rganadi.. Etilenning oligomerizatsiyasigina motorli yoqilg'ilarni sintez qilishda gaz-suyuqlik texnologiyasini yoki qisqacha GTLni ishlatishda eng muhim qadamlardan biri hisoblanadi. Joriy ekologik jihatdan qulay yonilg'i yoqilg'isining tarkibiy qismlari bo'lgan izo-alkenlarni ishlab chiqarish maqsadli mahsulotlar sifatida ustuvor hisoblanadi. Natijada, etilen oligomerizatsiya uchun katalizatorlarni yaxshilashga katta e'tibor qaratilad. Tabiiy gaz motor yoqilg'i ishlab chiqarish uchun xom-ashyo bazasining o'z o'rnini davom, bu yangi bo'lishi bilan GTL texnologiyasi ishlab chiqilgan. ethyne metan oksidlanish piroliz jarayoni, yanada etilen ishlab chiqarish

hidrojenasyonda duchor va suyuq mahsulotlari etilen oligomerizasyonu ortidan - yangi o'zgarishlardan biri, masalan. Shuningdek ma'lum, etilen ishlab chiqarish metan oksidlanish dimerizasyonunu tashkil topgan ya'na bir usuli hisoblanadi. XX asr Ipatyev Vn birinchi yarmida Ipatyev Vn (Kompaniyasi UOP) yoqilg'i olish uchun mustahkam fosfor kislotasi katalizatori yordamida etilenning oligomerlanish ehtimoli nazariyasini taklif qildi [45].

### **Dimerlanish jarayoni texnologiyasi**

Suyuq ion-katalizli oligomerizasyon va polimerizasyon jarayonida, ham fundamental va sanoat kataliz jadal rivojlanayotgan maydoni hisoblanadi. PCP bu sohada ANAS tadqiqot 2002 yil bilan boshlanib, amalga oshiriladi. Hozirgi hisobotda biz katalizatorlar, ion-suyuq (ML) hloraluminumatnogo turlari va ularning o'zgartirishlar huzurida C2-C12 olefinlar oligomerizasyon va polimerizasyon jarayonida o'rganish olingan ayrim natijalarni ko'rib chiqamiz. Xususan, dimerizasyonu katalizatorlar, C2-C4 olefinlar jarayonlar, C6-C12 alfa-olefinlar oligomerizasyonu va etilen, polimerizatsiya sifatida ion suyuqliklarni o'rganish (IL) natijalarini muhokama qilinadi [46].

halloysit ega kimyoviy bilan uning to'g'ri-yugurib benzin va Tseokar-600 katalizatorlar va Omnikat-210P yordamida harorat oralig'i 550-800oS yilda vakuum gaz yog'i bilan uning triglitserid yog'lari va aralashmalarni thermocatalytic konvertatsiya tomonidan past molekulyar olefinlar C2-C4 ishlab chiqarish, shuningdek, Aralashmalarning, ilmiy-tadqiqot jarayoni  $Al_2Si_2O_5$  formula (OH)  $4.2H_2O$  va kaolinit loy minerallar oilasiga mansub. Halloysites boshqa aluminosilikatlar nisbatan Al / Si yuqori nisbati bor bir bo'g'liq quvur tuzilishga ega [47].

Zamonaviy Petrochemicals asosan doimiy ishlab chiqarish rivojlanmoqda, bir kam (etilen, propilen) xom ashyo va oliy  $\alpha$ -olefinlar (buten-1, Hekzen-1, okten-1, va boshqalar), deb foydalanishga asoslangan. oliy  $\alpha$ -olefinlar iste'mol qariyb 40% homo- va kopolimerler (o'rta chiziqli polietilen (pe) va past zichligi) sintez bir monomer va (etilen bilan) bir komonomer sifatida buten-1, Hekzen-1 va okten-1

foydalanish uchun keladi. oliy  $\alpha$ -olefinleri olish faqat istiqbolli yo'li (C4-C8) poklik kopolimerizasyonunu darajasi tanlab etilen oligomerizasyon emas [48].

Ilgari biz bifonksiyonel bir hil katalitik tizimlar polimer matritsasi katalizatorlar tizimini qoldirib, yana ham muhimi, yuqori faoliyati, seçicilik va hosildorlik va bilan jarayonini amalga oshirish uchun ishlab chiqildi dithiophosphate, issiqlik va yorug'lik-ogohlantirgandan degradatsiyasi qarshi natijasida polimeri barqarorlashtirish. Biroq, amalda qiyin bir hil tizimlari hal qiluvchi foydalanishni bartaraf etish mumkin gaz bosqichida butadien polimerizasyon, ishlab chiqarish. heterogenization Ni, u Co-ichiga oldin, O-alkilaril seolit va silikat tashuvchilar saqlash edi. Bunday tizimlar gaz bosqichida ham yuqori katalitik ta'sir ko'rsatdi [49].

Tijorat gazolitlarida aromatik uglevodorodlarning tarkibini kamaytirish hozirda neftni qayta ishlashning ustuvor vazifalaridan biridir. Alkanlarning izomerizatsiyasi neftni qayta ishlashning eng muhim jarayonlaridan biri bo'lib, bu oktan sonini kamaytirmasdan savdo benzinli aromatik uglevodorodlarning tarkibini kamaytirish imkonini beradi. Eng samarali, platin bilan modifikatsiyalangan sülfatlangan zirkonga asoslangan supero'tkazuvchi katalizatorlardir. N-geksan izomerizatsiyasi reaksiyasida katalizatorlar parametrlari bo'yicha bu katalizatorlardagi cho'kindi usuli va platin holatining ta'siri[50].

Reaksiyaga kirishayotgan katalizator va vodorod gazining o'zaro ta'sirlashish yuzasini oshirish uchun tayyorlanayotgan katalizator tarkibiga e'tibor qaratiladi. Tayyorlanayotgan katalizator uzoq vaqt ishlashi uchun kamida bitta metall elementini o'z ichiga olgan birikmadan tashkil topadi. bu katalizatorlar gomogen yoki geterogen bo'lishi mumkin. Bu katalizatorlar ta'siri natijasida past olefinlardan yuqori olefinlar olish mumkin. Jarayon metateziz usuli deb nomlanib unda ko'proq volfram va molibden metallaridan foydalaniladi. Murakkab katalizatorlardan tashqari kremniy nositeldioksid va huzurida saqlash uchun

katalizator bir tuzilishga ega bo'lgan katalizator sifatida guruh Ia (gidroksidi metallar), guruh IIa (gidroksidi tuproqli metallar), guruhlar IIB va guruhlar IIIa guruhlarining metallar orasida tanlangan kamida bitta metall element, bu erda katalizatorga nisbatan katalizatorning miqdori 0,1 dan 20 gacha .) va reaktorga to'ldirilgan boshlang'ich materiallari bilan birgalikda vodorod gazining miqdori ham o'zgaradi [51].

Olefinlarni metatesizi reaksiya bilan tayyorlash usuli bo'lib, olefini boshqa olefin turiga aylantirish uchun bir vodorod gazining borligida katalizator yuzasidan o'tish uchun gazli olefini berishni o'z ichiga oladi. Ushbu katalizator qatlami quyidagilardan tashkil topgan guruhdan tanlab olingan eng kamida bitta metallni o'z ichiga oladi: volfram, molibden, reyon, niobiyum, tantal va vanadiyadan tashkil topgan va asosiy tarkibi alyuminiyli silikat bo'ladi. Ia Guruh (metallar gidroksidi) va IIa Guruhlar (mendeleyev jadvalining Guruhlar IIB va Guruhlar IIIa) dan tashkil topgan guruhdan kamida bitta metalni o'z ichiga oladi, takomillashtirish katalizator to'shagidan o'tadigan gazning past tezlikini nazorat qilishni o'z ichiga oladi. Reaksiya bosimi 0,01 dan 20 MPa oralig'ida va katalizatorga nisbatan kokatalizator miqdori 0,1 dan 20 gacha bo'lgan oraliqda [52].

Bu izlanishlarning deyarli barchasi dimerlarni tayyorlash jarayoniga taalluqlidir, xususiyati, C8-C30 n-olefinlar yoki n-olefinlarning aralashmasidan tashkil topgan guruhdan tanlab olingan eng kamida bitta n-olefin o'z ichiga olgan xom-ashyo mahsuloti 25°C dan 200° C gacha bo'lgan haroratda dimerlashtiriladi. Jarayonda xom-ashyo, alyumosilikatli katalizatorlar, distillash apparatidan foydalaniladi. Shu jumladan, qattiq kislota katalizatori borligida 0,001 bar dan 50 bar oraligida bosim va harorattan foydalaniladi. Distillash ustunidan va kamida bitta katalizator to'shagini o'z ichiga olgan reaktordan kombinatsiyasi yoki 100 m<sup>2</sup> / g dan ortiq me'yorli sirt maydoni bo'lgan qattiq kislota katalizatori materialini o'z ichiga olgan kamida bitta katalizator to'shagini o'z ichiga olgan bir yoki bir necha yon reaktorga bog'langan distillash ustuni, alyuminiy miqdori 0,2 dan 30 gacha. materialning kislotali uchastkalari miqdori 50-500 mmol / g ni tashkil etadi va material amorf aluminosilikatlardan va megaporli molekulyar oldlardan tashkil

topgan guruhdan tanlangan zeolitdan tanlab olinadi. Unda reaksiyada ishtirok etmagan n-olefinni distillash ustunining tepasida yoki distillash ustunining kombinatsiyasi tepasida yig'iladi va reaktor va xom-ashyo orasida birlashtiriladi. Yon oqimi ko'rinishida, n-olefinlarning 50-95% -i katalizator yuzasida bir necha marta to'qnashadi va kontak yuza hosil qiladi. [53].

Izlanishlar natijasida titan, magniy, galogen birikmasidan tashkil topgan katalizatorlardan foydalanish yaxshi samara berishi isbotlandi. Bu katalizator o'z ichiga olgan mustahkam titan katalizatori komponentini (I) beradi. Ushbu katalizator komponentini (I) o'z ichiga olgan katalizator olefinlarni oligomerlash uchun ishlatiladi. Ushbu katalizator yordamida olefinlarning polimerlanish uchun jarayonga qattiq titan ildizli katalizatorlar ishlatish orqali texnik yuqori natijaga erishish mumkin. Polimerlanish jarayonida katalizatorning bu xususiyatlaridan foydalanish lozim. Sanoatda bu turdagi katalizatorlardan foydalanib turli xil mahsulotlar olingan. Olingan polimer asosida kuchli mustahkamlikka ega bo'lgan, yuqori cho'ziluvchan, balki yuqori qattqlikni namayon qiluvchi, tan narxi ancha past bo'lgan, oson qoliblanuvchi mahsulotlar olinmoqda. [54].

Izlanish, olefinlarning polimerizatsiyasi uchun, tercihen a-olefinlarning polimerizatsiyasi uchun foydali bo'lgan qattiq titanium katalizator komponentiga taalluqlidir. Izlanish, shuningdek, qattiq titan katalizatorlar komponentini o'z ichiga olgan olefin polimerizasyon katalizatori bilan ham bog'liq. Izlanish, shuningdek, olefin polimerizasyon katalizatori yordamida olefinlerin polimerizasyonu uchun bir usul bilan ham bog'liq. Kashfiyoti asoslari Etilen yoki a-olefin homopolimeri kabi olefin polimerlari va faol holatdagi magnezium gidroksidi ustida quvvatlanadigan titanium tarkibli etilen / a-olefin kopolimeri ma'lum bo'lgan ("polimerizatsiya" atamasi bundan keyin ham ma'lum) va "kopolimerizatsiya" atamasi[55].

Bu izlanishlardan, bir jinsli qattiq tashuvchi ichida tarqalgan katalizator tayyorlashda katalizatorlar tuzilishiga bog'liq ekanligi degan xulosaga kelindi. Bir idishda uzluksiz aralashtirish orqali, quruq kukun holidagi katalizator bilan va olefinlar solinib katalizatorlar zarrachalari va olefinlar zarrachalari bir- biri bilan

sekin tasirlashish tezligi ortadi. Katalizator va oligomer orasidagi tasirlashish tobora ortib boradi va hosil bo'layotgan moddaning chiqish unumi oshadi. Olefinlarning polimerlanishi uchun katalizatorlar kukun holatda reaksiyaga kiritiladi va soatiga 800 kg / soat dan kamroq bo'lgan mahsulot olinadi [56].

Izlanishlar, propilen va buten-1 ni etilendan yuqori haroratda uzluksiz yoki doimiy rejimda tashuvchida qo'llab-quvvatlanadigan katalizator ishlab chiqarish jarayoni bilan bog'liq. Jarayonda 75-110° C harorat va nikel katalizatorlari bilan birga qolgan katalizator ham borligini Re-5-15, V2O3-3-10, g-Al2O3 – ko'rishimiz mumkin. Hozirgi jarayondan foydalanish jarayonni soddalashtirish, propilenning hosil bo'lishida selektivligini oshirish, shuningdek propilen va buten-1 aralashmasidan istalgan mahsulotni olish imkonini beradi [57].

## 2 BOB DASTLABKI VA OLINGAN MODDALARNING MODDALARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI, TADQIQ USULLARI

### Dastlabki reagentlarning va olingan moddalarning xarakteristikasi

1-Geksenning dimerlanish jarayonini o'rganish uchun 1-Geksen, alyuminiy oksidi, sulfat kislota, ammoniy sulfat, temir sulfat, distillangan suv ishlatildi. Quyida qo'llanilgan boshlanrich moddalarning ba'zi-bir fizik-kimyoviy doimiyliklari keltirilgan

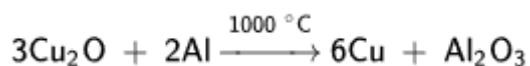
**1-Geksen** – rangsiz, engil yonuvchan, o'tkir hidli suyuqlik. Suvda erimaydi. Ko'p organik erituvchilar bilan yaxshi aralashadi. 1-Geksen olefinlarga o'xshash xususiyatga ega. 1-geksen quyidagi usullar bilan olinadi.

triethylaluminium katalizatori ishtirokida etilenning oligomerizatsiya qilish jarayonida (oligomerlash natijasida turli alfa-olefinlarning aralashmasi olinadi);

Fisher-Tropsch jarayonida (uglevodorodlarning aralashmasini hosil qilish uchun uglerod oksidini kataliz gidrirlash);

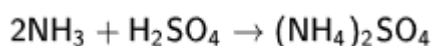
.Ishlatilishi. 1-geksen asosan polietilen ishlab chiqarishda somonomer sifatida ishlatiladi 1-geksen yuqori zichlikli polietilen (HDPE) va kam zichlikli polietilen (LDPE) va okso-sintez jarayonida lineer aldegidlarni ishlab chiqarish uchun ishlatiladi. 1-geksen 2-4% va 8-10% gacha somonomerlarni hosil qilish uchun qo'shiladi. 1-geksen, o'z navbatida, plastiklashtiruvchi va yog'li kislotalarni ishlab chiqarish uchun xom ashyo hisoblanadi.

**Alyuminiy oksidi.**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —alyuminiy va kisloroddan tashkil topgan binar modda. Tabiatda alyuminiy oksidi birikma holida uchraydi. Alyuminiy oksidi asosan kaliy, natriy, magniy metallari bilan turli xil birikmalar hosil qilib tabiatda keng tarqalgan. Oddiy sharoitda rangsiz kristall modda. T qay-2980°S T suyuq-2072°S zichligi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  -3.99,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  -3,68 g/sm<sup>3</sup> suvda erimaydi lekin suv bilan turli xil gidratlar hosil qiladi. Alyuminiy oksididan o'tga chidamli material va buyumlar tayyorlanadi. Quyidagi reaksiya asosida olinadi.



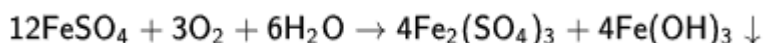
**Sulfat kislota.**  $\text{H}_2\text{SO}_4$ — oddiy sharoitda hidsiz, rangsiz, orir moysimon suyuqlik. Zichligi  $1,83 \text{ g/sm}^3$ ,  $T$  qay  $296^\circ\text{S}$ . Sulfat kislota suvni o'ziga yutib ko'p miqdorda issiqlik ajratadi. Sulfat kislota kimyo sanoatining muhim mahsulotlaridan hisoblanib u oltingugurt, pirit, sulfit va sulfat angidridlaridan olinadi. Sulfat kislota o'rit tayyorlashda, metallurgiyada, neftni tozalashda, bo'yoqchilik sanoatida, suniy tolalar olishda, akmulyatorga solinadigan suyuqlik sifatida ishlatiladi.

**Ammoniy sulfat** noorganik murakkab birikma, sulfat kislotaning ammoniyli tuzi. Bu rangsiz, shaffof, hidsiz, kristallar (yoki oq chang) modda. Zichligi- —  $1,766 \text{ g/sm}$  Ammoniy sulfat ammiak eritmasiga sulfat kislota va boshqa tuzlar bilan almashinuv reaksiyalari natijasida ishlab chiqariladi.



Suvda yaxshi eriydi. U mineral ogit sifatida, viskoza ishlab chiqarishda, oziq-ovqat sanoatida, oqsillarni biokimyoviy tozalashda, ichimlik suvlarini xlorlanishda ishlatiladi. Ammoniy sulfatning toksik xususiyati juda past

**Temir (II) sulfat.** Noorganik birikma, uning formulasi  $\text{FeSO}_4$ . Temir sulfat hidsiz rangsiz, Kristal shaffof modda. U tabiatda kristalogidratlar holida uchraydi. Uning eng kup tarqalgan kristalogidrati  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  bulib, u tabiatda  $\text{FeSO}_4$  ning suvda erishi natijasida hosil buladi. Temir (II) sulfat suvda osonlikcha eriydi ( $26.3 \text{ g } 20^\circ \text{S da}$ ). Temir sulfatning toksisligi nisbatan past



### Katalizator tayyorlash

1-Geksenning dimerlanish jarayonini o'rganish maksadida kerak bo'lgan katalizatorlar tayyorlab olinadi. Buning uchun dimerlanish jarayonini o'rganishda sulfatli alyuminiy oksididan foydalanildi.

Jarayonda alyuminiy oksidi gamma xolatida ishlatildi. Buning uchun alfa holatdagi oksidni olib quritish shkafida  $400^\circ\text{C}$  dan yuqori haroratda qizdirilganda u gamma xolatga o'tdi. Alyuminiy oksidi bunda tashuvchi vazifasini bajaradi.

Gamma alyuminiy oksidining fizik xossalari: zichligi  $3,68 \text{ gr/ml}$ ,

Suyuqlanish xarorati  $2044^{\circ}\text{C}$  qaynash harorati esa taxminan  $3000^{\circ}\text{C}$  ni tashkil etadi.

Jarayonda konstantrlangan sulfat kislotadan xam foydalanildi.

### **1. Sulfatli katalizatorni tayyorlash**

Buning uchun avval 2M li konstantrlangan sulfat kislota eritmasi tayyorlab olindi. Tayyorlangan 2M li eritmada 100 ml olib yassi tubli kolbaga solib uning ustiga 2 g gamma alyuminiy oksidi solindi. Aralashmani xona haroratida 1 soat davomida magnitli aralashtirgichda aralashtirib turildi. Hosil bulgan eritma filtrlanib, quritish shkafida  $120^{\circ}\text{C}$  haroratda 2 soat davomida quritildi. Shunda u qora quyug moddaga aylandi.

### **2. Ammoniy sulfatli katalizator tayyorlash**

Bu katalizatorni tayyorlashda yassi tubli kolbaga 100 ml ammoniy sulfat tuzi, 2 g gamma alyuminiy oksidi solindi. Aralashmani 1 soat davomida xona haroratida magnitli aralashtirgichda aralashtirildi. Hosil bulgan aralashma filtrlandi, sungra  $120^{\circ}\text{C}$  haroratda 2 soat davomida quritish shkafida quritildi.

### **3. Temir sulfatli katalizatorni tayyorlash**

Temir sulfatli katalizatorni tayyorlashda yassi tubli kolbada 1,4 g temir sulfat tuzi 6 ml distillangan suvda eritiladi. Eritma temir sulfatga 10 g sulfatlangan gamma alyuminiy oksidli katalizatoridan qushildi. Eritma to'lik tashuvchiga yutilguncha magnitli aralashtirgichda aralashtirildi. So'ngra aralashmani filtrlab quritish shkafida  $120^{\circ}\text{C}$  haroratda 2 soat davomida quritildi. Katalizator qora rangli kuyuk holatga o'tdi.

Geterogen katalizatorlarning aktivligi uning yuzasiga to'g'ridan-to'g'ri bog'liq. Katalizator yuzasini o'lchashlar natijasi shuni ko'rsatdiki, boshlang'ich alyuminiy oksidga nisbatan katalizatorni boyitib, so'ngra uni  $600^{\circ}\text{C}$  da termik qizdirsak katalizator yuzasi kattaroq bo'ladi (2- jadval).

## Tayyorlangan katalizatorlarning yuzasi.

| namuna                                                 | $S_{yuz} \text{ m}^2/\text{g}$ |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                                | 150                            |
| 2M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  | 190                            |
| 2M $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$       | 175                            |
| 10% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 195                            |

Katalizator yuzasida kislotali markazlarni aniqlashda piridinni dissorbsiyalash usulidan foydalangan va 2M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  ularda 0.34 ml-ekv/ gr ni tashkil qildi. Bu 10%  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  da esa katalizator yuzasidagi kislotali markazlar 0.25 ml-ekv/ gr ekanligini ko'rsatdi.

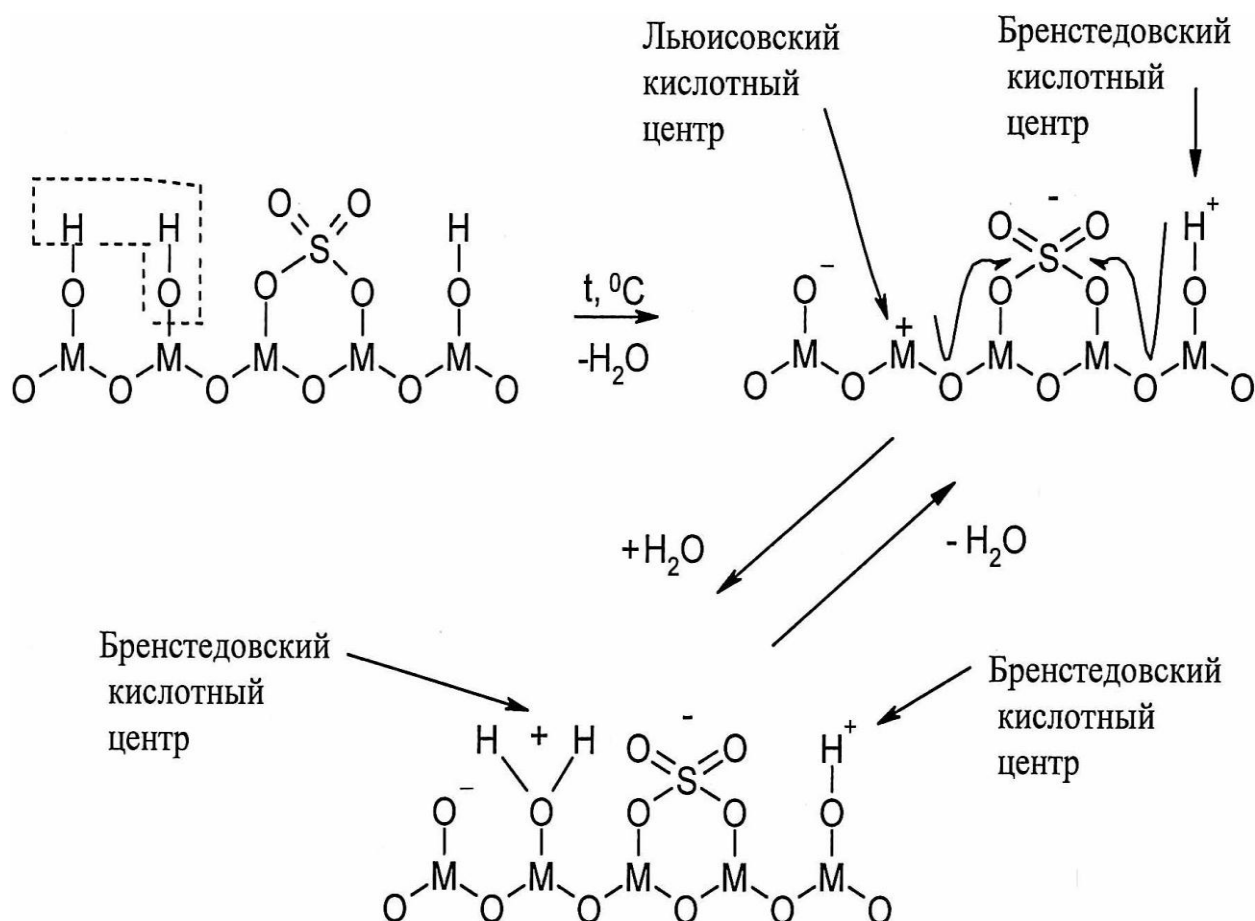
Katalizatorlar IQ-spektrlari olinganda, katalizator yuzasida ikkala turkumga taalluqli bo'lgan ya'ni Lyuis va Brensted kislotalar markazi mavjud bo'ldi.

600°C da ishlov berilgan 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  larni kislotali markazlar kuchini aniqlashda Gammet indikator bilan titrlandi va  $-16 \leq H_0 < -13,75$  ni tashkil qildi. 10%  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  uchun esa kislotaligini aniqlash qiyin bo'ldi, chunki undagi jigarrang dog'lari borligi uchun.

$\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  rentgen fazali analiz shuni ko'rsatdiki, u kubli (PDF#10-425) alyuminiy oksidiga tegishli. Zarrachalarning o'lchamini o'lchashda 5-6 nm ko'rsatgichlar aniqlandi. Uni sulfat kislota bilan ammoniy sulfat ishtirokida 600C da ishlov berilganda zarrachalar o'lchami sezilarli darajada o'zgarmadi.

Oksidni sulfatlaganda u o'zida super kislotalik xususiyatini oladi deb hisoblanadi. Buning sababi uning yuzasida siklik sulfatli struktura hosil bo'lishi

bilan izohlanadi. Katalizatorning ta'sir etish mexanizmini quyidagicha ifodalash mumkin. Bunda metall kationlari oligomerni o'ziga biriktirib olib kompleks hosil qiladi.



Hosil bulgan katalizatorlar asosida geksen-1 ning oligomerlanish jarayoni o'rganildi.

Geksen frakstiyasi sho'rtan gaz kimyo majmuasidan olib kelindi va oddiy haydash yo'li bilan ajratib olindi. Tozalashda geksen va izomerlarining qaynash hororati hisobga olindi. Olingan moddalar filtrlandi. Filtrlash oddiy vakuumli filtrlash asbobida olib borildi.



1-rasm. Vakuumli filtrlash asbobi.

Filtrlashda asbobga suv vakuum ulanadi va suv ta'sirida filtrlanayotgan modda filtrdan pastga tushadi. Filtrlash natijasida qattiq moddalar ushlab qolinadi. Moddaning tozalik darajasi ortadi.

## Olingan olefinlarning fizik-kimyoviy xossalari

| №  | Olefinning nomi         | Miqdoriy tarkib,<br>% | T <sub>qayn</sub> ,<br>°C | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> |
|----|-------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1. | Geksen-1                | 21,5                  | 63,5                      | 1,3879                       | 0,6731                       |
| 2. | 2-metil-1-penten        | 40,1                  | 62,1                      | 1,3920                       | 0,6771                       |
| 3. | 3-metil-1-penten(trans) | 2,5                   | 54,2                      | 1,3842                       | 0,6675                       |
| 4. | 3-metil-2-penten (stis) | 3,3                   | 70,2                      | 1,4045                       | 0,6986                       |
| 5. | 2-etil-1-buten          | 21,0                  | 64,7                      | 1,3967                       | 0,6896                       |
| 6. | 2-etil-1-penten         | 4,7                   | 72,7                      | 1,4657                       | 0,6997                       |
| 7  | Qoldiq                  | 6,9                   | t >100                    | 1,485                        |                              |
|    | Hammasi                 | 100                   |                           |                              |                              |

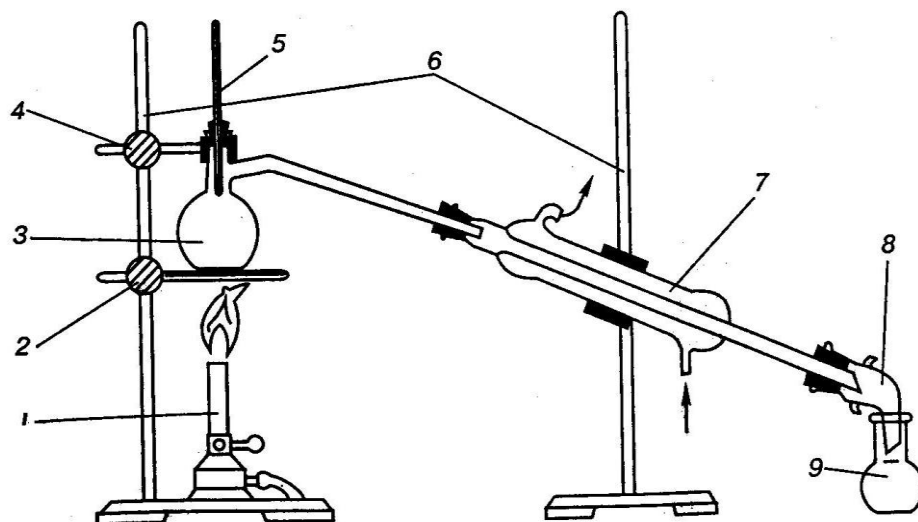
**Oddiy haydash**

Haydash-suyuqliklarni bir-biridan ajratish va tozalashning eng qulay usuli hisoblanadi. Oddiy haydash usulida suyuqlik qaynash temperaturasigacha qizdiriladi, natijada hosil bo'lgan suyuqlik bug'lari sovutkichda qayta suyuqlikka aylantiriladi va boshqa idishga yig'ib olinadi. Bu usulda suyuqlik bug'ga aylanadi, u esa sovutkich yordamida yana suyuqlikka aylanadi. Buni to'g'ri oqimli haydash deyiladi. Agar suyuqlik bug'larining sovugan qismi yangi hosil bo'layotgan suyuqlik bug'lari bilan uchrashib, haydash kolbasiga tushib tursa, bu jarayon qarama - qarshi oqimli haydash deyiladi. Bu usul rektifikatsiya kolonkalarida amalga oshiriladi.

Qaynash temperaturasi bir-biriga yaqin moddalar aralashmasini qaydash uchun deflagmatorlardan foydalaniladi. Qaynash temperaturasi 1-2°C farq qiladigan suyuqliklar aralashmasi rektifikatsiya kolonnalarida ajratiladi. Haydash usulidan suyuq moddani erituvchidan, har xil qaynash temperaturasiga ega bo'lgan reaksiya mahsulotlarini bir-biridan hamda qo'shimchalardan ajratishda foydalaniladi. Haydashni amalga oshirish usuliga qarab 4 turga bo'lish mumkin:

## 1. Oddiy sharoitda haydash

2. Fraktsiyalarga bo'lib haydash
3. Vakuumda haydash
4. Suv bug'i bilan haydash.



2-Rasm. Suyuqliklarni oddiy haydash uchun ishlatiladigan asbob: 1) Bunzen gorelkasi, 2) zajim asbest qog'oz bilan, 3) haydash kolba (Vyurs kolbasi), 4) lapka, 5) termometr, 6) shtativlar, 7) Libix sovitqichi, 8) allonj, 9) yig'gich kolba.

Haydash jarayonida biz 63°C - 64°C da ajralib chiqqan moddani oldik. Ajratib olingan suyuqlik 1-geksen ekanligini tekshirish maqsadida quyidagi reaksiyani amalga oshirdik. Bromli suvning rangsizlanishi.



### 3-BOB. GEKSEN-1 NI DIMERLANISH JARAYONING NATIJALAR TAHLILI

Olingan olefinlarning tuzilishi IK-spektr usuli bilan tekshirildi.

## Колебательная спектроскопия

ИК-спектроскопия. Приборы.

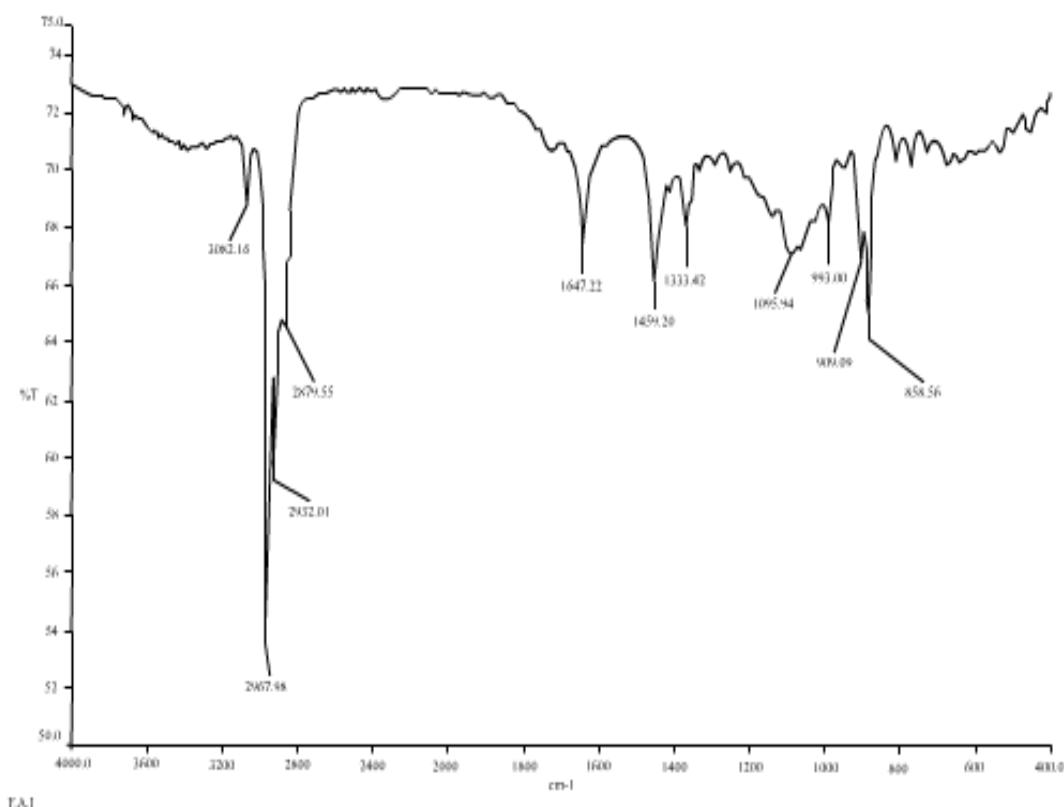


MyShared

3-rasm. IQ-spektroskopiya asbobi.

C-N guruhlari IR-hex-1 probirkasida  $3082\text{ sm}^{-1}$  gravitatsion vibratsiyasi mos keladigan. assimilyatsiya zichligi kuzatilib, shuningdek,  $1647\text{ sm}^{-1}$  gacha bo'lgan assimilyatsiya bandini o'z ichiga oladi. Taxminan  $909$  va  $993\text{ sm}^{-1}$  tepalari ikki vektorli vodorod atomining deformatsiya vibratsiyasiga bog'liq 1-geksen IR spektrida  $2924\text{--}2950\text{ sm}^{-1}$  hududida aniq chiziqlar kuzatiladi, ular  $\text{sisC} = \text{C}$  olefin guruhi tizimiga mos keladigan vibratsiyaga ega bo'lib, shuningdek  $1607\text{ sm}^{-1}$  hududida yotadi. Uchinchi karbonli deformatsiyalar salbiyligi  $1377\text{ sm}^{-1}$  hududida kuzatiladi.  $\text{CH}_3$  metil guruhlarining deformatsiyalar vibratsiyasini  $1457\text{--}1460\text{ sm}^{-1}$

hududlarida, 1377 sm-1 hududida CH<sub>3</sub> guruhlarining valent vibratsiyalari namoyon bo'ladi.



4-rasm. 1-geksenning IK-spektri

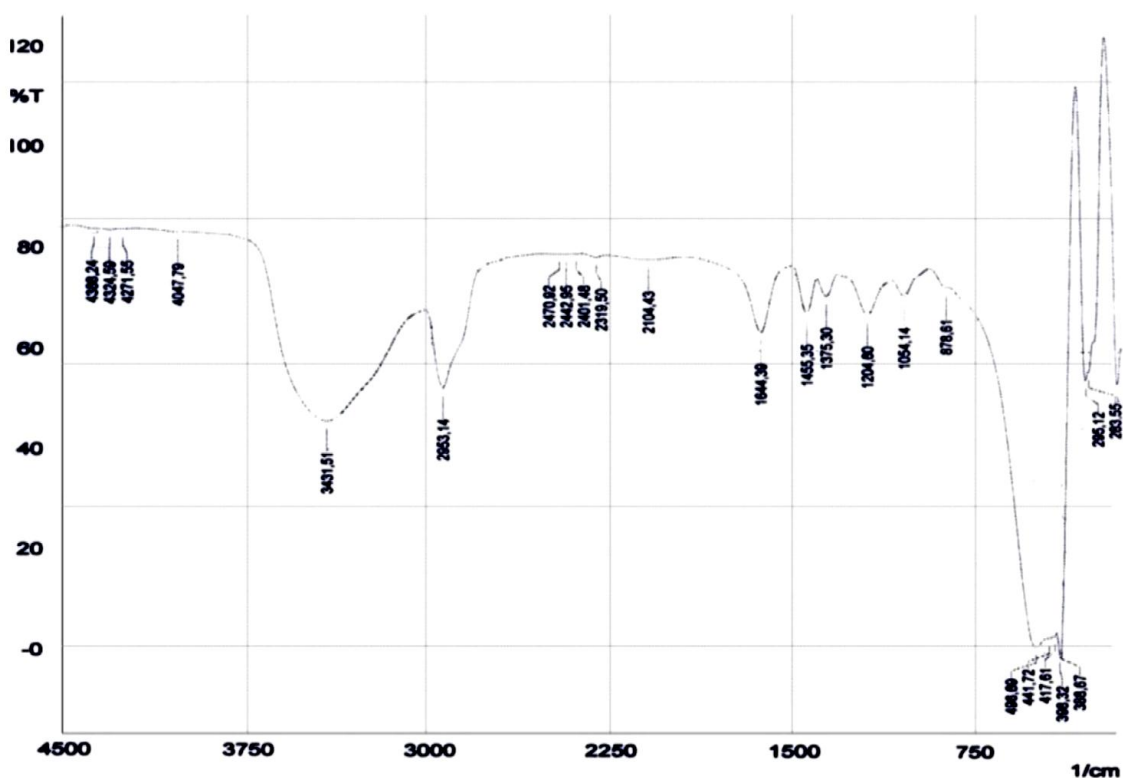
Ushbu ishda 1-geksenning dimerlanish jarayoniga katalizator tabiatining ta'siri urganildi. Katalizator sifatida  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  tanlandi. 1-geksenni dimerlanish jarayoni katalizatorlar ishtirokida 10 soat davomida 60°C haroratda olib borildi. Jarayon quyidagicha olib borildi. Yassi tubli kolbaga 0.2 mol 1-geksen va 5 gr tayyorlangan katalizatoridan solindi. Aralashma magnitli aralashtirgichda aralashtirildi va harorat 60°C da ushlab turildi. Reaksiya davomida aralashmadan har 2 soatda namuna olib turildi.

**Suyuqliklarning zichligini aniqlash.** Suyuqliklarning nisbiy zichligini aniqlash maqsadida areometrlar ishlatiladi. Suyuqliklarning nisbiy zichligi qanchalik kam bo'lsa, areometr shunchalik chuqurga botadi. Shuning uchun areometr shkalasining yuqori qismi eng kam nisbiy zichlikni ko'rsatadi

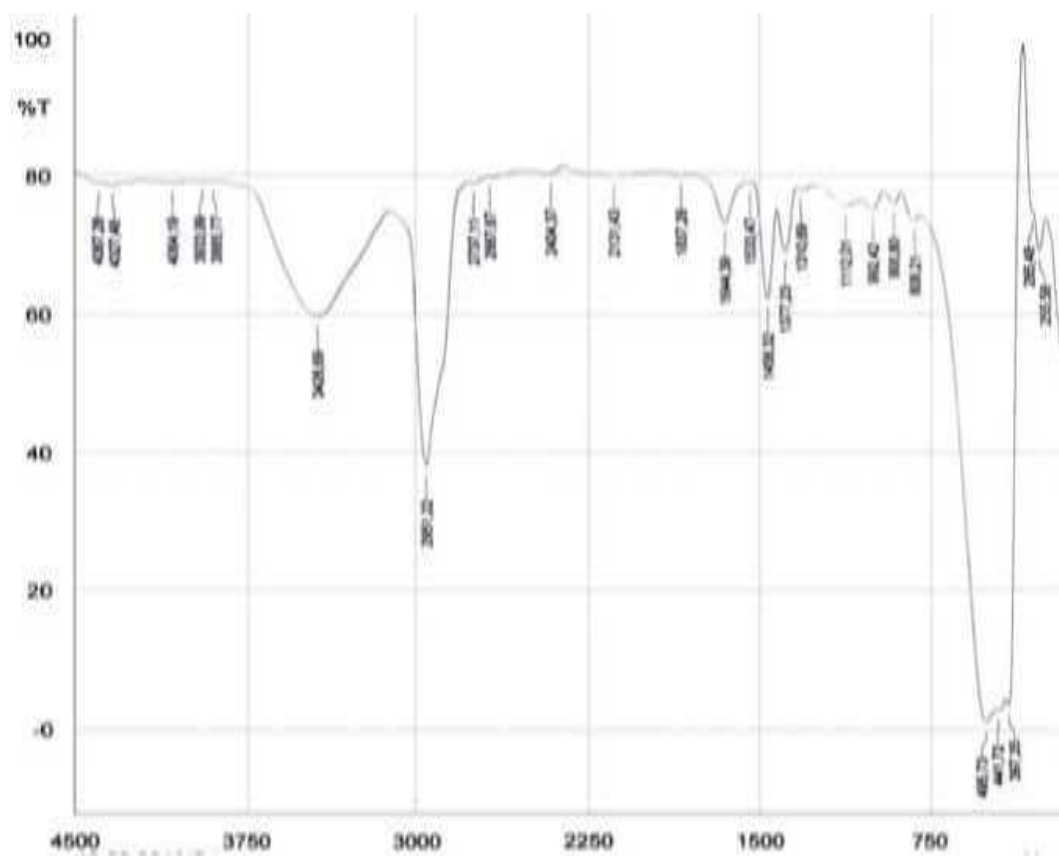
**Moddalarning nur sindirish ko'rsatkichi** laboratoriya refraktometri IRF-20 asbobida aniqlandi

**Infraqizil (IQ) spektroskopiya.** Sintez kilingan suyuq yoki moysimon moddalarning IQ- spektri Perkin-Elmer firmasining SISTEM-200 IQ-Fure spektrofotometrida kaliy bromid tabletkalarida olindi.

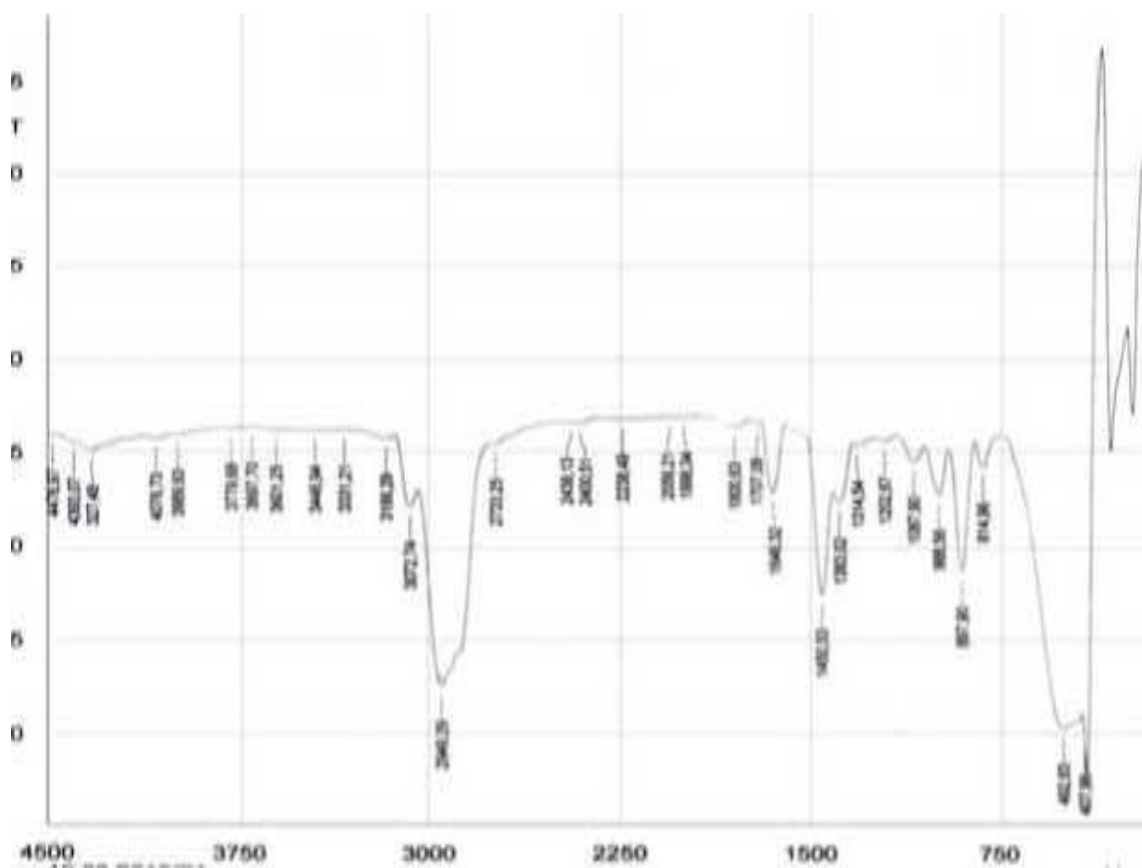
Optik spektroskopiyaning turlari ichida infraqizil spektroskopiya ishlatilish ko'lamida o'ziga xos o'rin egallab, moddalarning tuzilishini o'rganishda eng kerakli ma'lumotlar beradigan fizikaviy usullardan hisoblanadi. Boshqa mavjud bo'lgan optik usullardan farqli ravishda, moddalarni har qanday agregat holatda, ya'ni gaz, suyuq va qattiq holatlarda ham spektrlarini olish mumkin



5-rasmdan dimerlanish jarayonida eng faol katalizator  $\text{FeSO}_4 \cdot \gamma \text{Al}_2\text{O}_3$  ekanligini kurish mumkin. Olingan IK-spektirdan  $2953.14 \text{ cm}^{-1}$  soxada  $-\text{SN}_3$ ,  $1644,39 \text{ cm}^{-1}$  soxada  $\text{HRC}=\text{CR}'\text{H}$  stis,  $1455,35 \text{ cm}^{-1}$  soxdda  $-\text{SN}_2-$  guruxlarining yutilish soxalari mavjud ekanligini kurish mumkin.

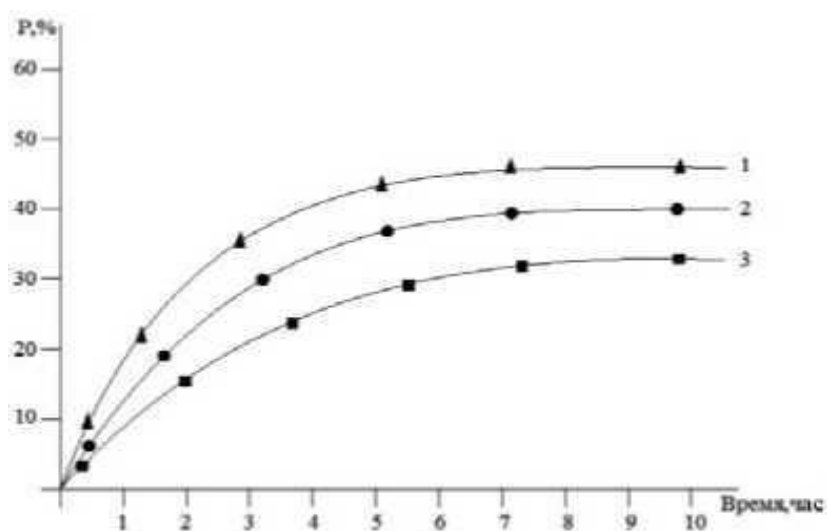


6-rasm.  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  - katalizatori asosida geksenning dimerlanish maxsuloti 7-metil 5-undekenning IK-spektri. Ushbu IK-spektrdagi ma'lumotlarga asosan  $2951,22 \text{ cm}^{-1}$  yutilish soxasining mavjudligi  $-\text{SN}_3$  guruxining borligini,  $1644,39 \text{ cm}^{-1}$  yutilish soxasining mavjudligi  $-\text{S}=\text{S}-$  guruxining borligini,  $1456,32 \text{ cm}^{-1}$  yutilish soxasining mavjudligi  $-\text{SN}_2$  guruxining borligini bildiradi.



7-rasm.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  - katalizatori asosida geksenning dimerlanish maxsuloti 7-metil 5-undekenning IK-spektri 7-metil 5-undekenning IK-spektrida  $1647 \text{ cm}^{-1}$  soxada  $-\text{S}=\text{S}-$  boglariga tegishli yutilish chizidlari,  $2949 \text{ cm}^{-1}$  soxada  $\text{SN}_3$  - guruxiga xos bulgan valent tebranishlari borligi anidlandi.

Shunday dilib 1-geksenning dimerlanish jarayoniga turli xil katalizatorlar ta'sir qilishi aniqlandi.



8-Rasm. 1-Geksenning dimerlanishiga katalizatorlar ta'siri. 1-  $\text{FeSO}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2-  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3-  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . 1-geksen  $=0,16 \text{ mol}$ ,  $t=60^\circ\text{C}$

Grafikdan ko'rinib turibdiki Geksen-1ning dimerlanish jarayonida katalizator  $\text{FeSO}_4 \cdot \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  ning o'rni katta. Katalizator dimerlanish jarayonida yaxshi tasir ko'rsatadi. Reaksiyada hosil bo'lgan moddaning unumi qolgan katalizatorlarga nisbatan ancha yuqori.

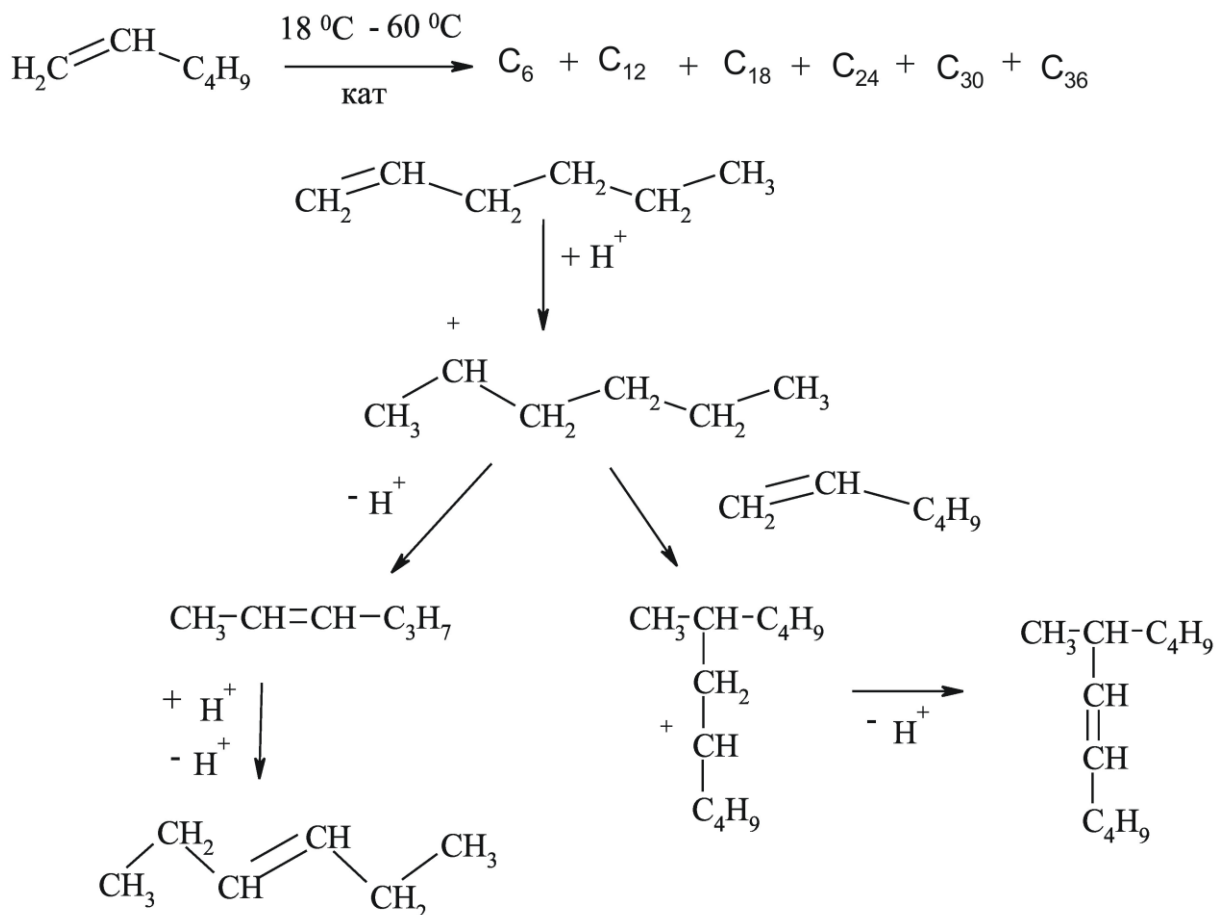
3-jadval.

Sulfatlangan alyuminiy oksid asosida 1-geksenni oligomerlanishdan olingan natijalari.

| Katalizator                                                                           | Reaksiya boorish vaqti | Reaksiya harorati | Konversiya % | Tarkibi C6-36, % |                 |                 |                 |                 |                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------|--------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                                                                       |                        |                   |              | C <sub>6</sub>   | C <sub>12</sub> | C <sub>18</sub> | C <sub>24</sub> | C <sub>30</sub> | C <sub>36</sub> |
| 2M<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 6                      | 60                | 80           | 20               | 40              | 15              | 8               | 10              | 7               |
|                                                                                       | 10                     | 60                | 100          | 10               | 55              | 20              | 7               | 5               | 3               |
| 2M<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6                      | 60                | 75           | 18               | 45              | 23              | 7               | 3               | 4               |
|                                                                                       | 10                     | 60                | 100          | 10               | 55              | 25              | 5               | 3               | 2               |
| 10%Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 6                      | 60                | 90           | 15               | 45              | 25              | 10              | 5               | 0               |
|                                                                                       | 10                     | 60                | 100          | 5                | 60              | 20              | 8               | 5               | 2               |

Yuqoridagi jadvaldan ko'rinib turibdiki, sulfatlangan alyuminiy oksidli katalizatorlari xona haroratida 10 soat davomida olib borilganda katalizatorlar bir xil faollikni ko'rsatdi. H YaMR idan olingan ma'lumotlarga ko'ra boshlang'ich mahsulot 1-geksen bo'lmagan, C<sub>6</sub> fraksiyasi esa 2-geksen va 3-geksen fraksiyalaridan tashkil topgan. C<sub>6</sub>-C<sub>36</sub> komponent aralashmalari GJX analizida

barcha katalizatorlar bir xil chiqqan. Chiqqan analizlarni tahlil qilgan holda quyidagicha reaksiyalar sodir bo'lgan degan taxmin qilishimiz mumkin.



Shunday qilib, sulfatlangan alyuminiy oksidi ta'sirida geksen-1 xona haroratida C6 aralashma izomerlariga, C12 dimerlariga, C18 va C24 trimer va tetramerlariga aylanadi.

Ma'lumki, siklogeksanning dimerlanishi geksen-1 ga nisbatan qattiqroq sharoitlarda olib boriladi. Shu narsa ko'rsatilib o'tildiki 10%Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shu katalizator ishtirokida reaksiy olib borilganda hosil bo'layotgan modda unumi 25 % nitashkil qildi, 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatori ishtirokida olib borilganda esa 7% ni tashkil qildi. <sup>13</sup>C YaMR orqali olingan mahsulotlar identifikatsiya qilindi. Analiz tahlili shuni ko'rsatdiki, dimerda 2 ta C-H signali chiqdi, lekin shu signallarning bittasi olefinga tegishli bo'ladi, bu esa 1- siklogeksilsiklogeksan ekanligini ko'rsatadi.

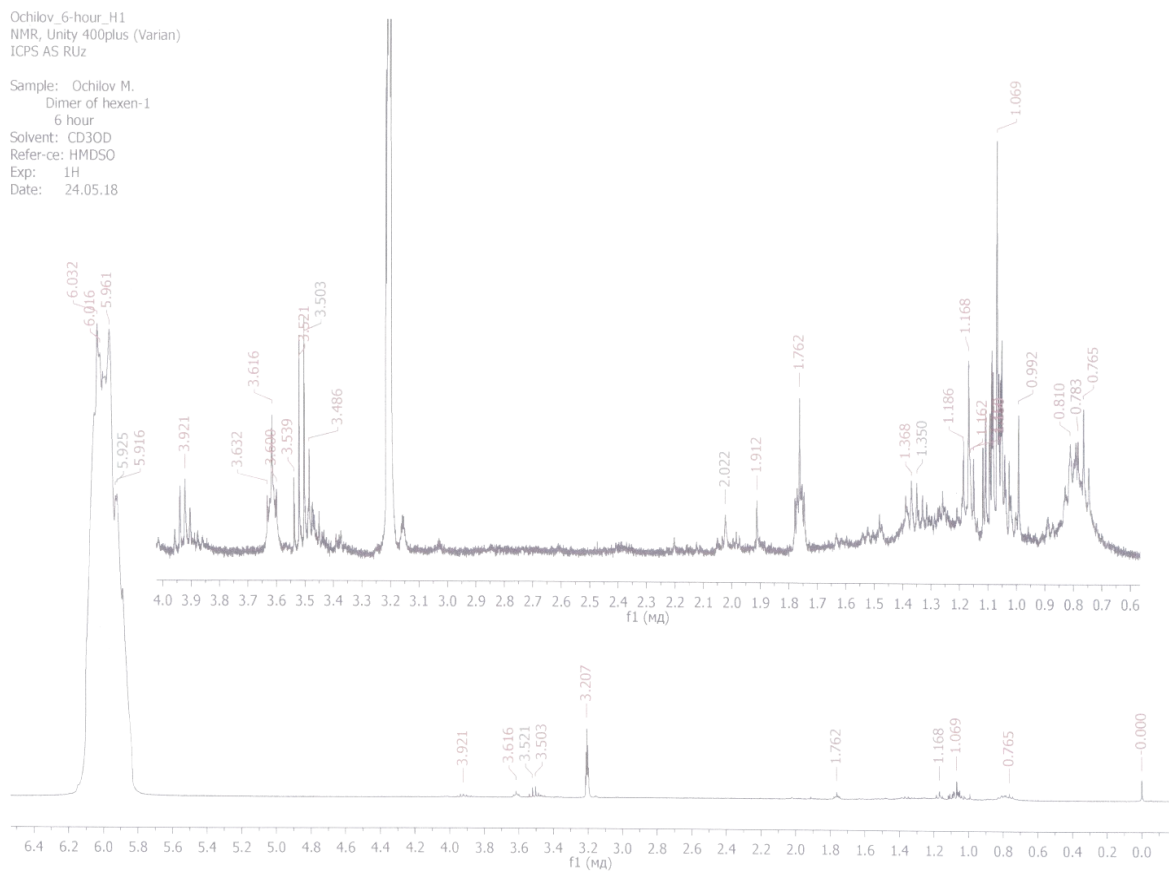
Analiz uchun olingan namuna YaMR da tekshirildi.



9-rasm. YaMR-spektroskopiya asbobi.

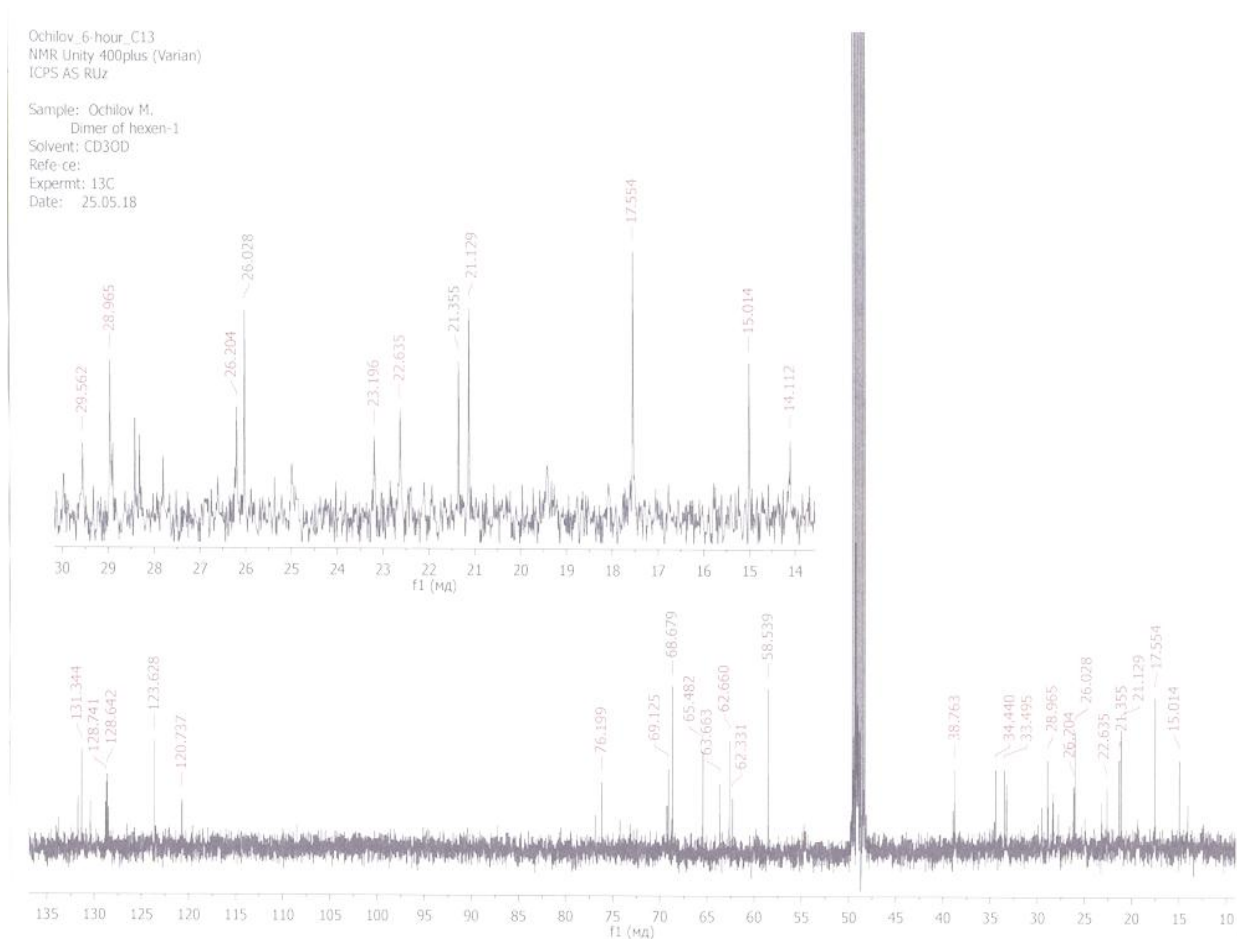
### **SINTEZ QILINGAN MODDALARNI TUZILISHINI NMR $^1\text{H}$ va $^{13}\text{C}$ SPEKTRI BILAN ANIQLASH.**

$^1\text{H}$  va  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopiya-dagi sintezlangan mahsulotlarning strukturasi o'rganish  $\text{CD}_3\text{OD}$ da (emlangan metanol) eritilgan, fasilning sintezlangan mahsuloti 400 Gerss chastotasida ishlaydigan izotopli  $^1\text{H}$  va  $^{13}\text{C}$  nurlarini chiqaradigan NMR apparati ustida ishlangan.



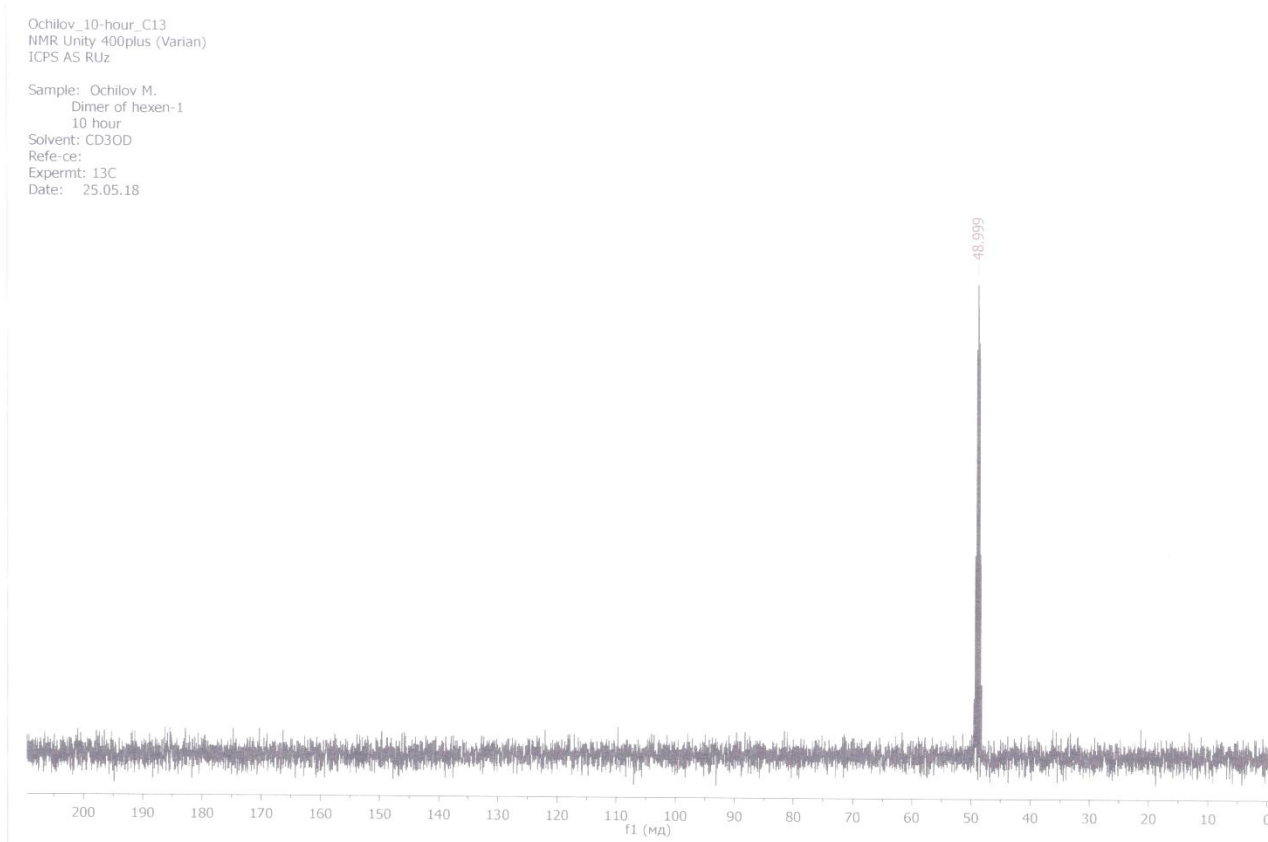
10-rasm. Geksen-1 dimerlanishi mahsulotining  $^1\text{H}$ MR-spektri (vodorod 6 soatdan keyin)

$^1\text{H}$  spektirida alifatik qator uglerod atomlaridagi protonlarning  $\text{CH}_3$  guruhi 1,36 m.u sohada dublit-triplet,  $\text{CH}_2$  guruhi 1,186 m.u sohada singlit-triplet,  $\text{SH}$ -guruhi 1,7 m.u sohada singlet, multiplet signallari aniqlandi.



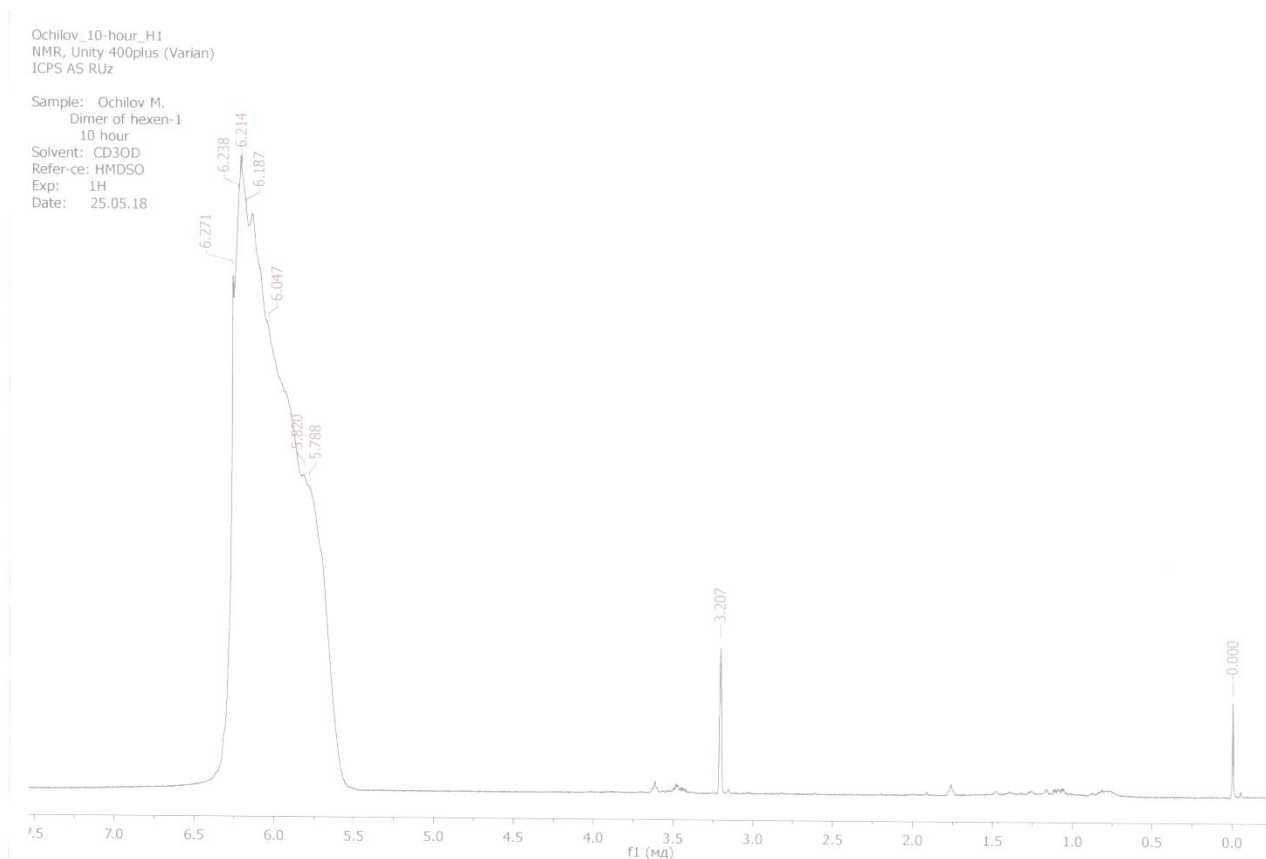
11-rasm. Geksen-1 dimerlanishi mahsulotining YaMR-spektri (uglerod 6 soatdan keyin)

Tahlil natijasidan ko'rinib turibdiki, 14,11 m.u sohada  $\text{CH}_3$  – guruhi yutilmoqda. 17,55 m.u sohada esa  $\text{SH}_2$  – guruhi yutilganini ko'rishimiz mumkin. 26,2 m.u sohada SH-guruhi yutiladi.



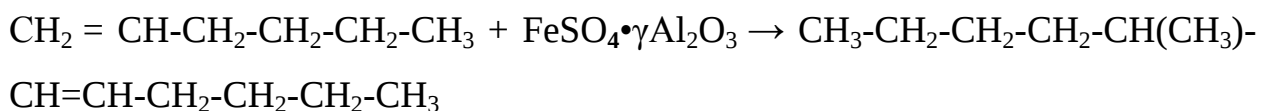
12-rasm. Geksen-1 dimerlanishi mahsulotining YaMR-spektri (uglerod 10 soatdan keyin)

YaMR tahlilidan shuni ko'rishimiz mumkinki, reaksiya oxirida qolgan moddalar tarkibida turli xil moddalar borligi aniqlandi. Masalan geksen, uning demiri va trimeri hosil bo'lgan.

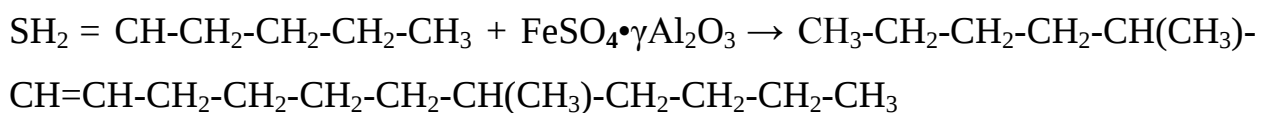


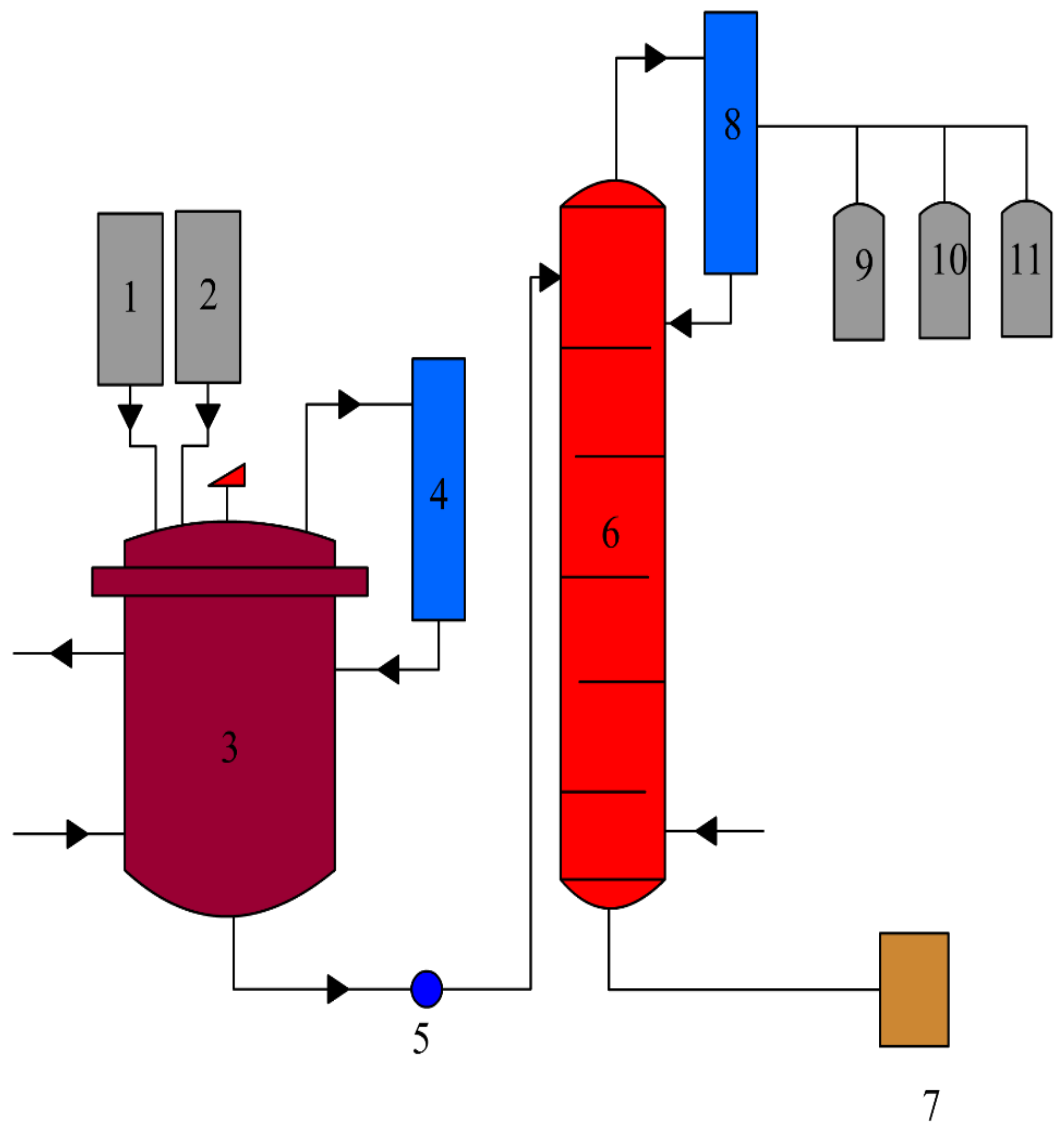
13-rasm. Geksen-1 dimerlanishi mahsulotining YaMR-spektri (vodorod 10 soatdan keyin)

Tahlil natijalariga qarab biz shuni aytishimiz mumkinki, 1-geksenning dimerlanishi natijasida quyidagi reaksiyalar sodir bulgan.



Dimerlanish jarayoni natijasida 7-metil undeken-5 hosil bo'ladi.





**1-geksenning dimerlanish texnologik sxemasi.** 1. 1-geksen saqlanadigan idish. 2. Katalizator saqlanadigan idish. 3. Reactor 4. Sovutgich 5. Nasos 6. Tarelkali rektifikatsion kolonna 7. Kub qoldiq yig'iladigan idish. 8. Deflegmator 9, 10, 11 Reaksiya natijasida hosil bo'layotgan mahsulotlar yig'iladigan idishlar.

Jarayon tavsifi. 3-Reaktorga 1-idishdan geksen va 2- idishdan katalizator solinadi. 1-geksen va katalizatorlar nisbati 10: 1 nisbatda bo'ladi. Reaktorning ichida aralashtirgich bo'lib reaksiya uchun berilgan boshlang'ich moddalarni yaxshi aralashishini ta'minlab beradi. Reaktorning pastki qismidan jarayonni isitish uchun issiq havo beriladi. Issiq havo bilan jarayon 60°C gacha qizdiriladi. 1-geksenning qaynash harorati 63.5°C bo'lgani uchun reaktorga berilgan issiqlik natijasida uning ma'lum bir qismi gaz holatga o'tadi. Hosil bo'lgan gaz reaktorning yuqori qismidan chiqarib, sovutgich orqali sovutilib ya'na jarayonga qaytariladi. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulot tozalash uchun 5-nasos orqali 6- rektifikatsiya kolonnasiga yuboriladi. Rektifikatsiya kolonnasining pastki qismidan issiqlik beriladi va qaynash haroratiga yetgan moddalar kolonnaning yuqori qismidan chiqarilib turiladi. Kolonnaning yuqori qismidan chiqqan mahsulot deflegmator orqali sovutiladi va uning bir qismi ya'na kolonnaga beriladi. Dimerizatsiya reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan suyuq holatdagi mahsulot 9- yig'gichda yig'iladi. Trimer va tetremerlanish mahsulotlari esa mos holda 10 va 11 yig'gich kolonnasida yig'iladi. Dimerlanish reaksiyasi bilan birga oligomerlanish va polimerlanish reaksiyalari ham boradi. Reaksiya 10 soat davomida uzluksiz olib boriladi. Buncha uzoq vaqt davom etgan jarayonda hosil bo'lgan mahsulotning polimerlanishi ham kuzatiladi. Polimerlanish mahsulotlari kub qoldiq sifatida rektifikatsiya kolonnasining pastki qismidan chiqarib 7-idishda yig'iladi. Dimerlanish reaksiyasida olingan mahsulotning unumi 60-65% ni tashkil qiladi.

## **XULOSA**

1. 1-Geksenning dimerlanish jarayonini o'rtacha 60°C va 10 soat davomida olib borilganda mahsulotning chiqish unumi ancha yuqori bo'lishi aniqlandi. Jarayonni borishiga harorat dastlabki moddalar miqdori va reaksiya davomiyligi o'rganildi va optimal shart-sharoitlarlar aniqlandi.
2. 1-geksenning dimerlanishi jarayonida katalizatorlar temir sulfat+alyuminiy oksidi, ammoniy sulfat+alyuminiy oksidfi, sulfat kislota+alyuminiy oksidilaridan foydalanildi. Katalizator va 1-geksenning mol nisbatlari 1:0,5 bo'lganda hosil bo'lgan moddaning unumi yuqori bo'ladi. Tajriba natijasida olingan moddaning tozalik GX usuli yordamida aniqlandi, IQ-spektrskopik usulida bilan o'rganildi.
3. Tajribalar davomida hosil bo'lgan olefinni kimyo sanoatining turli javhalarida ishlatishimiz mumkin. Masalan polimer sanoatida monomer sifatida, yarim tayyor mahsulotlar olishda, qishloq xo'jaligi sohasida ishlatilishi amaliyotda o'rganildi. Hosil bo'lgan moddaning etilen bilan 10-15% li eritmasi asosida yarim o'tkagichli mahsulot olishimiz mumkin.

## FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Ainooson M.K., Ojwach S.O., Guzei I.A., Spencer L.C., Darkwa J. Pyrazolyl iron, cobalt, nickel, and palladium complexes: synthesis, molecular structures, and evaluation as ethylene oligomerization catalysts // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2011. – V. 696. – № 8. – P. 1528–1535.
2. Al-Jarallah A.M., Anabtawi J.A., Siddiqui M.A.B., Aitani A.M., Al-Sadoun A.W. Ethylene dimerization and oligomerization to butene-1 and linear  $\alpha$ -olefins: A review of catalytic systems and processes // *Catalysis Today*. – 1992. – V. 14. – № 1. – P. 1–121.
3. Skupinska J. Oligomerization of -olefins to higher oligomers // *Chemical reviews*. – 1991. – V. 91. – № 4. – P. 613–648.
4. O'Connor C.T., Kojima M. Alkene oligomerization. // *Catalysis today*. – 1990. – V. 6 – № 4. – P. 329–349.
5. Sohn J.R., Kwon S.H., Shin D.C. Spectroscopic studies on NiO supported on ZrO<sub>2</sub> modified with MoO<sub>3</sub> for ethylene dimerization // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V. 317. – № 2. – P. 216–225.
6. Фельдблюм В.Ш., Баранова Т.И. Строение продуктов и механизм олигомеризации пропилена под влиянием окиси никеля на алюмосиликате // *Журнал органической химии*. – 1971. – Т. 7. – № 11. – С. 2257–2263.
7. Corma A., Martínez C., Doscócil E. Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for C<sub>3</sub> = and C<sub>5</sub> = oligomerization to high-quality liquid fuels // *Journal of Catalysis*. – 2013. – V. 300. – P. 183–196.
8. Farkas A., Farkas L. Catalytic polymerization of olefins in the presence of phosphoric acid // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1942. – V. 34. – № 6. – P. 716–721.
9. Боруцкий П.Н. Олигомеризация углеводородов // *Нефть и нефтепродукты* / Ю.В. Поконова. – СПб. АНО НПО «Мир и Семья», 2003. – С. 878–896.
10. Kumar N., Mäki-Arvela P., Yläsalmi T., Villegas J., Heikkilä T., Leino A.-R., Kordás K., Salmi T., Murzin D.Yu. Dimerization of 1-butene in liquid

phase reaction: Influence of structure, pore size and acidity of Beta zeolite and MCM41 mesoporous material // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – V. 147. – № 1. – P. 127–134.

11. de Klerk A., Engelbrecht D.J., Boikanyo H. Oligomerization of Fischer-Tropsch olefins: Effect of feed and operating conditions on hydrogenated motor-gasoline quality // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2004. – V. 43. – № 23. – P. 7449–7455.

12. Yoon J.W., Jhung S.H., Choo D.H., Lee S.J., Lee K.-Y., Chang J.-S. Oligomerization of isobutene over dealuminated Y zeolite catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 337. – № 1. – P. 73–77.

13. Golombok M., Bruijn J. Dimerization of n-butenes for high octane gasoline components // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2000. – V. 39. – № 2. – P. 267–271.

14. Mashapa T.N., de Klerk A. Solid phosphoric acid catalysed conversion of oxygenate containing Fischer-Tropsch naphtha // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – V. 332. – № 2. – P. 200–208.

15. Bekker R., Prinsloo N.M. Butene oligomerization over phosphoric acid: structural characterization of products // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2009. – V. 48. – № 22. – P. 10156–10162.

16. Chiche B.; Sauvage E.; Di Renzo F.; Ivanova I.I.; Fajula F. Butene oligomerization over mesoporous MTS-type aluminosilicates // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1998. – V. 134. – № 1–3. – P. 145–157.

17. Coelho A., Caeiro G., Lemos Manda., Lemos F., Ribeiro F.R. 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1 – Effect of reaction conditions // *Fuel*. – 2013. – V. 111. – P. 449–460.

18. Van Grieken R., Escola J.M., Moreno J., Rodríguez R. Nitrogen and sulphur poisoning in alkene oligomerization over mesostructured aluminosilicates (AlMTS, Al-MCM-41) and nanocrystalline n-HZM-5 // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – V. 337. – № 2. – P. 173–183.

19. Marchionna M., Di Girolamo M., Patrini R. Light olefins dimerization to high quality gasoline components // *Catalysis Today*. – 2001. – V. 65. – № 2–4. – P. 397–403.

20. Tzompantzi F.J., Manríquez M.E., Padilla J.M., Del Angel G., Gomez R., Mantilla A. One pot preparation of NiO/ZrO<sub>2</sub> sulfated catalysts and its evaluation for the isobutene oligomerization // *Catalysis Today*. – 2008. – V. 133–135. – P. 154–159.

21. Юркова Л.Л, Лермонтов С.А, и др. Сульфатированный диоксид олова- высокоэффективный катализатор олигомеризация алкенов // *неорганические материалы* – 2012. – Т. 48 № 10. –С. 1139-1146.

22. Лавренов А.В., Дуплякин В.К. Олигомеризация бутенов на боратсодержащем оксиде алюминия // *Кинетика и катализ*. – 2009. – Т. 50. – № 2. – С. 249–255.

23. Zhang J., Kanno M., Zhang J., Ohnishi R., Toriyabe K., Matsushashi H., Kamiya Y. Preferential oligomerization of isobutene in a mixture of isobutene and 1-butene over sodium-modified 12-tungstosilicic acid supported on silica // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2010. – V. 326. – № 1–2. – P. 107–112.

24. Lallemand M., Finiels A., Fajula F., Hulea V. Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – V. 301. – № 2. – P. 196–201.

25. Lallemand M., Finiels A., Fajula F., Hulea V. Nature of the active sites in ethylene oligomerization catalyzed by Ni-containing molecular sieves: Chemical and IR spectral investigation // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 47. – P 20360–20364.

26. Zhang J., Ohnishi R., Okuhara T., Kamiya Y. Preferential oligomerization of isobutene in mixtures of isobutene and 1-butene over 12-tungstosilicic acid supported on silica // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – V. 353. – № 1. – P. 68–73.

27. Martínez A., Arribas M.A., Concepción P., Moussa S. New bifunctional Ni–HBeta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – V. 467. – P. 509–518.

28. Nicolaides C.P., Scurrell M.S., Semano P.M. Nickel silica-alumina catalysts for ethene oligomerization – control of the selectivity to 1-alkene products // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – V. 245. – № 1. – P. 43–53.

29. Sohn J.R., Park W.C., Shin D.C. Characterization of nickel sulfate supported on SiO<sub>2</sub> for ethylene dimerization and promoting effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on catalytic activity // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2006. – V. 256. – № 1–2. – P. 156–163.

30. Карпова Т.Р. Формирование активной поверхности борат-содержащих катализаторов олигомеризации легких алкенов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Омск, 2014. 160 с. [Karpova T.R. Formirovanie aktivnoj poverhnosti boratsoderzhashhih katalizatorov oligomerizacii legkih alkenov. Ph. D. (Chemistry) Thesis. Omsk, 2014. 160 P. (in Russ.)].

31. Pat. 8 021 620 (US). (UOP LLC). 2011.

32. Pat. 8 748 682 (US). (UOP LLC). 2014.

33. Пат. 2151001 РФ 2000 [Pat. 2151001 (RU). 2000 (in Russ.)].

34. Bjørgen M., Lillerud K.-P., Olsbye U., Bordiga S., Zecchina A. 1-Butene oligomerization in Bronsted acidic zeolites: Mechanistic insights from lowtemperature in situ FTIR spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V.108. – № 23. – P. 7862–7870.

35. Stepanov A.G., Luzgin M.V., Romannikov V.N., Sidelnikov V.N., Paukshtis.E.A. The nature, structure, and composition of adsorbed hydrocarbon products of ambient temperature oligomerization of ethylene on acidic zeolite HZSM-5 // *Journal of catalysis*. – 2000. – V. 178. – № 2. – P. 466–477

36. Brückner A., Bentrup U., Zanthoff H., Maschmeyer D. The role of different Ni sites in supported nickel catalysts for butane dimerization under industry-like conditions // *Journal of Catalysis*. – 2009. – V. 266. – № 1. – P. 120–128

37. Knottenbelt C.D. // Catal. Today. 2002. Vol. 71. P. 437.
38. Pat. 5 321 190 (US). (Mobil Oil Corp.). 2004.
39. Coelho A., Caeiro G., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Ribeiro F.R. // Fuel. 2013. Vol. 111. P. 449.
40. Pat. 6 376 731 (US). (Arco Chemical Technology). 2002.
41. WO 0127053. (Arco Chemical Technology). 2001.
42. Гетерогенная олигомеризация легких алкенов: 80 лет в нефтепереработке. А.В. Лавренов<sup>1</sup>, Т.Р. Карпова<sup>1</sup>, Е.А. Булучевский<sup>1,2</sup>, Е.Н. Богданец<sup>1</sup>. Обзор с 15-22. 2016 г.
43. Димеризация олефинов В. Ш. Фельдблюм и Н. В. Обещалова 2002
44. Метатезис олефинов – катализаторы, механизм, кинетика В.И. Каишковский, А.А. Григорьев Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573–25–52
45. Исследование основных закономерностей Процесса получения альфа-олефинов олигомеризацией этилена на цирконий содержащем катализаторе. Ибрагимова Светлана Маратовна, Гайсина Лилия Ирековна, Хамзин Юнир Азаматович с 22-25 2000 г.
46. Исследования инхп нана в области ионно-жидкостного Катализа процессов олигомеризации и полимеризации Азизов А.Г., Алиева Р.В. Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, Баку, Азербайджан 2006.
- 47.Получение низкомолекулярных олефинов Термокаталитическим превращением растительных масел С использованием природных нанотрубок Мамедова Т.А. Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, Баку, Азербайджан 2006.
48. Селективный катализ высших альфа олефинов из этилена Белов Г.П. Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия 2000.

49. Гетерогенизированные каталитические дитиосистемы для Процесса полимеризации бутадиена Джанибеков Н.Ф., Насиров Ф.А., Рафиева С.Р., Гасанова Г.Н. Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА, Баку, Азербайджан 2001.

50. Исследование природы каталитической активности Сульфатно-циркониевых катализаторов изомеризации Казанцев К.В., Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Кирьянов Д.И., Белый А.С. Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия 2004.

51. Способ получения олифенов RU 2 367 644 C2 Описание изобретения к патенту Такаи Тосихиро, Кубота Такеси 2006.

52. Способ получения олефинов RU 2 422 420 C1 Описание изобретения к патенту Такаи Тосихиро, Икенага Хирокацу, Котани Макото, Фуджии Сигеаки 2011.

53. Способ получения олефиновых олигомеров RU 2 437 920 C2 Описание изобретения к патенту тийтта Марья, Илликаинен Анна-Мари, Кулмала Кари, Лехтинен Веса-Матти, Ниссфолк Фредрик 2008.

54. Твердый титановый компонент катализатора, катализатор Полимеризации олефинов и способ полимеризации олефинов RU 2 443 715 C1 описание изобретения к патенту Матсунага Казухиса, Тсуру Казутака, Кавакита Казумитсу, Синозаки Тетсунори Патентообладатель, Митсуи Кемикалс. 2009.

55. Solid titanium catalyst component, olefin polymerisation catalyst and olefin polymerisation method RU 2 443 715 C1 abstract of invention matsunaga Kazukhisa, Tsuru Kazutaka, Kavakita Kazumitsu, Sinozaki Tetsunori Mitsui kemikals 2008.

56. Получение каталитической пасты для полимеризации олефинов RU 2 448 985 C2 описание изобретения к патенту Педриали Лорелла, Фламмини Роберто, Бенетти Деренцио, Фаит Анна, Патрончини Джованни Патентообладатель Базелль полиолефин италия 2007.

57. Способ получения пропилена и бутена-1 RU 2 457 900 C1  
описание изобретения к патенту Баркова Александра Павловна, Кустов  
Леонид Модестович 2011.