



Alüminium halogenid və alkilalüminiumhalogenid katalizatorların iştirakı ilə poliolefinlərin katalitik destruksiyası reaksiyalarının tədqiqi

Kimya və kimya texnologiyası

İbrahimov Ç.Ş., Novruzova F.Ə., Hacıhəmədzadə X.Ş., Bağirova E.T.

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti

AMEA-nın M.F.Nagiyev adına Kimya Problemləri İnstitutu

E-mail: heyat_mm@mail.ru

Olefinlərin kation polimerləşməsində və poliolefinlərin katalitik deqradasiyasında alüminium halogenid və alkil alüminiumhalogenid katalizatorlarının iştirakı ilə tədqiq edilən proseslərin yeni mexanizmləri aşkar edilmiş, katalizatorların katalitik aktivliyi və prosesin istiqaməti araşdırılmış, reaksiyanın aktivlik enerjisinin ədədi qiymətləri təyin edilmişdir.

Acar sözlər: Lyuis turşusu, poliolefin, kation, ionkoordinasion, sərbəst radikal, alüminiumhalogenid, alkilhalogenid

Giriş

20-60°C temperaturda yumşaq şəraitdə alüminiumhalogenid və alkilalüminiumhalogenid katalizatorların iştirakı ilə poliolefinlərin, o cümlədən poliizobutilenin katalitik destruksiyası reaksiyasının mexanizmi araşdırılmışdır. Aparığımız tədqiqatlar və kinetik hesablamalar sərbəst radikal mexanizmin mövcudluğunu mümkün hesab edir. Müəyyən edilmişdir ki, bu reaksiyalar zamanı katalizatorun aktiv forması onun monomer formasıdır. Burada müxtəlif şəraitdə aparılmış deqradasiya prosesinin kinetikasının nəzəri tədqiqatları, reaksiya tərtibinin təyini metodu müəyyən edilmişdir.

Alüminiumhalogenid və alkilalüminiumhalogenid katalizatorların yüksək reaksiya girmə qabiliyyətinə görə onların polimerlərlə qarşılıqlı təsiri həm polimerlərin molekulyar kütləsinin dəyişməsinə, həm də modifikasiya edilmələrinə şərait yaradır ki, bu da sintez sahəsində praktiki əhəmiyyətli perspektivlər açır.

Məsələnin qoyuluşu

Polimerləşmənin, destruksiyanın polimerlərin modifikasiyası reaksiyalarının məlum kinetik tənlikləri reagentlərin və funksional qrupların qalıqlarını, katalizatorun qatılığını özündə əks etdirir [1-3].

Bu məsələdə polimerləşmə prosesləri daha mürəkkəbdir. Onlar üçün reaksiya mühitinin özlülüyünün yüksəkliyi, heterogenlik, alınan məhsulların sintez parametrlərinə qarşı həssaslığı xarakterikdir. Məsələn, polimerləşmənin mexanizminin göstəricilərinə və kinetik sabitlərin qiymətlərinə əsaslanaraq ixtiyari rejimdə işləyən reaktoru hesablamaq olur.

Hazırda bütün texnoloji proseslər avtomatik sistemlərlə idarə olunur ki, bunlar da riyazi

modelsiz mümkün deyil.

Həll üsülləri

Kimya kinetikasının əsas postulatına əsaslanaraq poliizobutilenin katalizatorun iştirakı ilə destruksiya sürətinin kinetik tənliyini aşağıdakı tənliklə ifadə edə bilərik [4,5]:

$$W = -\frac{d\eta}{dt} = k[kt]^\alpha \cdot M^\beta \cdot P^\gamma \quad (1)$$

Arrenius tənliyini nəzərə alaraq (1)-i loqarifmalasaq, alırıq:

$$k = Ae^{-E/RT}, \quad W = Ae^{-E/RT} \cdot [kt]^\alpha \cdot M^\beta \cdot P^\gamma$$

$$\ln W = \ln A - \frac{1}{RT} E + \alpha \ln [kt] + \beta \ln M + \gamma \ln P, \quad (2)$$

burada A – Arrenius tənliyinin eksponensial ölü vurğusudur.

Məqsədimiz təcrübi göstəricilərdən istifadə edərək $\ln A$, E , α , β , γ -ni təyin etməkdən ibarətdir.

Cədvəldə poliizobutilenin (PİB) etilalüminiumdixlorid turşusunun ($AlEtCl_2$) iştirakı ilə destruksiya reaksiyasının təcrübi göstəriciləri verilmişdir. Universal qaz sabitinin qiyməti $R = 8,3143C \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ -ə bərabərdir [6].

Cədvəl. PİB-in $AlEtCl_2$ turşusunun iştirakı ilə destruksiya reaksiyasının təcrübi göstəriciləri

Sıra №	T, K	$1/RT \cdot 10^4, mol/C$	$\ln[kt]$	$\ln M$	$\ln P$	$\ln W$
1	293.0	4.105	-4.69	14.09	-0.509	-7.713
2	295.7	4.068	-3.73	14.02	-0.465	-7.703
3	298.3	4.032	-3.25	13.94	-0.422	-7.692
4	301.0	3.996	-2.93	13.86	-0.382	-7.682
5	303.3	3.961	-2.69	13.79	-0.343	-7.671
6	306.3	3.926	-2.49	13.72	-0.305	-7.661
7	309.0	3.892	-2.33	13.64	-0.269	-7.651
8	311.7	3.859	-2.19	13.58	-0.234	-7.641
9	314.3	3.826	-2.06	13.51	-0.201	-7.632
10	317.0	3.794	-1.95	13.44	-0.168	-7.622
11	319.7	3.762	-1.85	13.38	-0.136	-7.612
12	322.3	3.731	-1.76	13.33	-0.106	-7.602
13	325.0	3.701	-1.68	13.27	-0.076	-7.593
14	327.7	3.671	-1.61	13.23	-0.047	-7.584
15	330.3	3.641	-1.54	13.18	-0.019	-7.574
16	333.0	3.612	-1.47	13.15	-0.008	-7.565

Cədvəldəki 16 variantlı təcrübi qiymətləri (2) tənliyində yerinə yazsaq 16 tənlikdən ibarət tənliklər sistemi alırıq [3]. Buraya ən kiçik kvadratlar metodunun tətbiq etsək aşağıdakı 5 tənlikdən (məchulların sayı qədər) ibarət normal sistem alırıq:

$$\begin{aligned} 16 \ln A - 0.0062E - 38.23\alpha + 217.1\beta - 3.691\gamma &= -122.2, \\ -0.0062 \ln A + 2.4 \cdot 10^{-6} E + 0.015 \alpha - 0.0836 \beta + 0.0015 \gamma &= 0.047, \\ -38.23 \ln A + 0.015E + 103.3\alpha - 522.7\beta + 10.86 \gamma &= 292.6, \\ 217.1 \ln A - 0.084E - 522.7\alpha + 2948.1\beta - 50.84 \gamma &= -1658.6, \\ -3.69 \ln A + 0.0015E + 10.86 \alpha - 50.84 \beta + 1.244\gamma &= 28.30. \end{aligned} \quad (3)$$

(3) tənliklər sisteminin həlli, məchulların aşağıdakı qiymətlərini almağa imkan verir:

$$A = 0.1514 \cdot 10^{-3}, \quad E = 1921.2, \quad \alpha = -4.23, \quad \beta = 0.15, \quad \gamma = 0.41.$$

Tapılmış bu qiymətləri (1)-də yerinə qoysaq alarıq:

$$W = -\frac{dn}{dt} = 0.1514 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{1921.2}{RT}\right) [kt]^{-4.23 \cdot 10^{-3}} \cdot M^{0.15} \cdot P^{0.41} \quad (4)$$

Nəticə

Beləliklə, PİB-in katalitik destruksiyası reaksiyasının aktivlik enerjisi $E = 1921.2$ C/mol qiymətini, eksponensial önü vurğu $A = 0.1514 \cdot 10^{-3}$ saat⁻¹, reaksiyanın tərtibinin maddələr üzrə ümumi qiyməti 0.56 alınmışdır. Reaksiyanın sürət sabiti $k = 7.31 \cdot 10^{-5}$ saat⁻¹-ə bərabər olmuşdur. Prosesin kinetik göstəricilərinə və kinetik sabitlərin qiymətlərinə əsaslanaraq ixtiyari konfigurasiyalı reaktoru hesablamaq, müxtəlif rejimlərdə sintez aparmaq üçün proqnoz vermək, çevrilmə dərəcəsini hesablamaq mümkün olur.

İşin nəticələri baxılan proseslərin layihələndirilməsi, prosesin miqyaslaşdırılması və idarə edilməsində istifadə edilə bilər.

Ədəbiyyat

1. İbrahimov Ç.Ş., Novruzova F.A., Hacıəhmədov X.Ş., Xələfov F.R. Poliizobutilenin müxtəlif şəraitdə aparılmış katalitik destruksiyası prosesinin kinetik modelinin işlənilib hazırlanması və parametrlərinin hesablanması. // Azərb. kim.jurnalı. – 2006, №3. – Səh.89-91.
2. İbrahimov Ç.Ş., Novruzova F.A., Hacıəhmədov X.Ş. Fridel-Krafts katalizatorlarının təsiri ilə həlledicidə poliizobutilenin destruksiyası və onun polyar monomerlərlə qarşılıqlı təsir proseslərinin kinetik modeli. // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı jurnalı. – 2010, №8. – Səh.55-57.
3. Hacıəhmədov X.Ş. Poliizobutilenin katalitik destruksiyası və modifikasiyasının kinetik modeli. //Azərb.kim.jurnalı. – 2010, №1. – Səh.201-204.
4. Yusubov F.V. Kimya texnologiyası proseslərinin riyazi modelləşdirilməsi və optimallaşdırılması. – Bakı: ADNA, 2015. – 596 səh.
5. Ибрагимов Ч.Ш., Бабаев А.И. Научные основы и практические задачи химической кибернетики. – Баку: АГНА, 2015. – 387 с.
6. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике для инженеров. // Главная редакция физико-математической литературы 4-е изд. – М.: Наука, 1968. – 940 с.

Резюме

Ибрагимов Ч.Ш., Новрузова Ф.А.,

Гаджихмедзаде Х.Ш., Багирова Э.Т.

Исследование реакции каталитической деструкции полиолефинов с участием алюминиевых галогенидных и алкилалюминийгалогенных катализаторов

Определены новые механизмы процессов с участием алюминиевых галогенидных и алкилалюминийгалогенных катализаторов при катионной полимеризации олефинов и каталитической дегградации полиолефинов, исследована каталитическая активность и направление процесса, а также определена энергетическая активность реакции.

Ключевые слова: кислота Льюиса, полиолефин, катион, ионкоординирование, свободные радикалы, алюминиевый галогенид, алкилгалогенид.

Ibrahimov Ç.Ş., Novruzova F.Ə., Hacıəhmədşadə X.Ş., Bağırova E.T.

Summary

Ibrahimov Ch.Sh., Novruzova F.A.,

Hajiahmadzadeh Kh.Sh., Bagirova E.T.

**Investigation of the reaction of catalytic destruction
of polyolephines with participation of aluminium-halogenide
and alkylaluminiumhalogenide catalysts**

New process mechanisms involving aluminium halogenide and alkylaluminium-halogenide catalysts have been determined for the cationic polymerization of olephines and catalytic degradation of polyolephines, the catalytic activity and direction of the process have been investigated, also the energy activity of the reaction has been fined.

Key words: Lewis acid, polyolephine, cation, ion coordination, free radicals, aluminium halide, alkyl-halogenide.