

М. Дж. Хамиев (к.х.н., в.н.с.), Р. П. Джафаров (к.х.н., в.н.с.), К. Ш. Атаи-Гаджиева (асп.),
М. Дж. Ибрагимова (д.х.н., проф., зав. отд.), Р. В. Алиева (д.х.н., проф., гл.н.с.),
А. М. Дадашова (магистрант)

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
отдел мономеров, олигомеров и катализа*

Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: mxamiyev@yahoo.com

M. J. Khamiyev, R. P. Jafarov, K. Sh. Atai-Hajiyeva,
M. J. Ibrahimova, R. V. Aliyeva, A. M. Dadashova

OPTIMIZATION THE PROCESS OF SELECTIVE ETHYLENE OLIGOMERIZATION IN THE PRESENCE OF NEW ZIRCONIUM-CONTAINING COMPLEX CATALYTIC SYSTEMS

*Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Prospekt Khodzhalı Str., AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: mxamiyev@yahoo.com*

На основе экспериментальных данных, отражающих влияние основных технологических факторов, с использованием метода многофакторного планирования эксперимента разработана регрессионная модель реакции олигомеризации этилена в присутствии гетерогенизированного цирконийсодержащего катализатора. Для оптимизации основных выходных технологических факторов (активность катализатора Y_1 , содержание олигомеров $C_4 - Y_2$; $C_6 - Y_3$; $C_8 - Y_4$; $C_{10} - C_{18} - Y_5$; $C_{20+} - Y_6$) использованы выходные факторы как количество алкилалюминийхлорида – Z_1 , температура реакции – Z_2 , давление этилена – Z_3 и время реакции – Z_4 . Проведен статистический анализ полученной модели и доказана адекватность разработанной модели экспериментальным данным. Найден оптимальные значения входных переменных, при которых достигается максимальное значение выходных параметров.

Ключевые слова: адекватность; олигомеризация; оптимизация; полиэтиленовое масло; регрессионная модель; этилен.

Based on experimental data reflecting the influence of the main technological factors, using the method of multifactorial experimental design, a regression model of the reaction of ethylene oligomerization in the presence of a heterogenized zirconium-containing catalyst has been developed. To optimize the main output technological factors (catalyst activity Y_1 , content of oligomers $C_4 - Y_2$; $C_6 - Y_3$; $C_8 - Y_4$; $C_{10} - C_{18} - Y_5$; $C_{20+} - Y_6$), input factors were used as the amount of alkyl aluminum chloride – Z_1 , reaction temperature – Z_2 , ethylene pressure – Z_3 , reaction time – Z_4 . The statistic model of the obtained results was conducted and the adequacy of this developed model with the experimental data was proven. The optimal values of the input variables are found and based of this the maximum value the output parameters is achieved.

Key words: adequacy; oligomerization; optimization; polyethylene oil; regression model; ethylene.

Олигомеризация этилена в присутствии металлокомплексных катализаторов является одним из основных промышленных процессов получения высших линейных α -олефинов. Высшие линейные α -олефины (C_8 и выше) используются в производстве синтетических поли- α -олефиновых масел, пластификаторов, ингибиторов коррозии, деэмульгаторов и т.д.¹⁻⁵. Поли- α -олефиновые масла (ПАО) являются наиболее распространенными и хорошо изученными синтетическими углеводородными маслами⁶. В зависимости от степени разветвления составляющих их углеводородов, меняется их вязкость, индекс вязкости и температура застывания^{7,8}. Известно^{9,10}, что ПАО получают олигомеризацией различных фракций таких α -олефинов, как C_8 – C_{12} , C_{10} – C_{14} , C_8 – C_{16} в присутствии кислот Льюиса, в частности, треххлористого алюминия или этилалюминийдихлорида. В присутствии указанных каталитических систем первоначально протекает олигомеризация этилена с преимущественным образованием фракций линейных α -олефинов C_6 – C_{16} , далее полученные α -олефины в учетом наличия в реакционной среде избытка этилалюминийдихлорида, олигомеризуются с образованием димеров, тримеров и тетрамеров этилена. В зависимости от состава полученных α -олефинов и степени их олигомеризации, меняются состав и физико-химические свойства масляной фракции.

При Министерстве науки и образования Азербайджанской Республики проведены широкие исследовательские работы по олигомеризации этилена в полиэтиленовые масла в присутствии гомогенных¹¹ и гетерогенных¹² металлокомплексных каталитических систем. Несмотря на высокую каталитическую активность, селективность гомогенных металлокомплексных катализаторов в реакции олигомеризации этилена, они имеют существенные недостатки, такие, как невозможность отделения катализатора от продуктов реакции, а также невозможность их регенерации. Для устранения указанных недостатков обычно их закрепляют на поверхности носителей органической или неорганической природы^{12, 13}.

Нами для олигомеризации этилена были разработаны гетерогенизированные цирконийсодержащие каталитические системы амингидрохлоридного типа (так называемые комплексы с «привитыми» ионножидкостными лигандами – КПИ). В ходе проведенного цикла исследований было установлено, что в присутствии бис(2-пиперидинил-гидрохлоридметил-4-метилфенолят)цирконийдихлорида масляные фракции могут быть получены также путем непосредственной олигомеризации этилена. Оптимизация процесса получения ПАО проведена с использованием программы

Matlab-6.5^{14, 15}. Разработаны также карбоксилатные комплексы на основе цирконилхлорида и нафтенных кислот (ЦНК) и было показано что, применение ЦНК совместно с алюминийорганическими соединениями (АОС), в частности с $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, позволяет также получать ПАО с высокими выходами.

В данной статье приведены результаты исследований по разработке математической модели процесса олигомеризации этилена в полиэтиленовые масла в присутствии цирконийсодержащего катализатора, полученного взаимодействием фракции, выделенной из природной нефтяной кислоты, с цирконилхлоридом $ZrOCl_2$, регрессионного вида с последующим решением задачи оптимизации, а также прогноз результатов проведения процесса и выработка рекомендаций по возможным воздействиям на его ход.

Материалы и методы исследования

Цирконилнафтенаты, используемые в качестве компонента каталитической системы в процессе олигомеризации, были синтезированы взаимодействием солей щелочных металлов, выделенных из фракции природной нефтяной кислоты с цирконил хлоридом¹⁶.

Процесс олигомеризации этилена осуществляли в стальном автоклаве с емкостью 200 мл, снабженном магнитной мешалкой. Чистый и высушенный автоклав предварительно вакуумировали при нагревании в течение 1.5 – 2.0 ч при температуре 70–80 °С. Затем автоклав охлаждали до комнатной температуры и в него подавали сухой инертный газ (азот или аргон). Затем в токе инертного газа в автоклав загружали соединение циркония (ЦНК), растворитель (толуол) и перемешивали магнитной мешалкой. К полученной суспензии катализатора добавляли раствор $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ в гептане до мольного соотношения компонентов катализатора Al:Zr, равного (6–30):1 моль/моль. После этого автоклав закрывали, присоединяли к линии этилена и помещали в термостатированную водяную или глицериновую баню в зависимости от температуры реакции. Реакцию олигомеризации проводили при температуре 70–140 °С в течение 15–90 мин при постоянном давлении этилена, которое поддерживали подпиткой при помощи вентиля тонкой регулировки. Затем автоклав охлаждали до комнатной температуры, непрореагировавший этилен и димеры этилена (бутены) медленно выпускали через ловушку, охлаждаемую смесью льда с солью. При этом бутены конденсировались в ловушке. Затем автоклав открывали, олигомеры этилена (в том числе и полиэтиленовое масло) сливали и промывали

водным раствором NaOH с целью деактивации катализатора.

Используя разработанную модель (6–11) на персональном компьютере, были проведены расчеты по изучению влияния входных факторов на выходные параметры. Для решения задачи оптимизации была применена программа Matlab-6.5¹⁴, содержащая современные алгоритмы решения задачи линейного программирования. Основными факторами, влияющими на выходные характеристики процесса были выбраны количество алкилалюминийхлорида – Z_1 , температура – Z_2 , давления этилена – Z_3 и время реакции – Z_4 . Используя метод многофакторного эксперимента, был проведен контрольный эксперимент, сущность которого состоит в одновременном варьировании всех факторов, по определенному плану.

Результаты и их обсуждение

Как было отмечено выше¹⁷, в исследованиях по олигомеризации этилена, проводимых с участием КПИ, ЦНК, а также четыреххлористого циркония, нанесенного на γ - Al_2O_3 (ЦНА), в сочетании с алкилалюминий хлоридами, этилен олигомеризуется с образованием ПАО. Следовательно, что эти комплексы образуют активные и эффективные каталитические системы для олигомеризации этилена. Очевидно, что добавление различных электронодонорных модификаторов, таких, как *n*-ксилон, мезитилон, способствует увеличению средней молекулярной массы продукта олигомеризации этилена.

В присутствии ЦНА- $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ - $\text{ZrCl}_{4n} + \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ + алкилароматические соединения при определенных условиях (мольное соотношение $\text{Al}:\text{Zr}:\text{M}=(20-30):1:(5-7)$, растворитель – хлорбензол) этилен олигомеризуется в полиэтиленовое масло с выходом 42–56.6 % мас. Для решения задачи оптимизации процесса была применена программа Matlab-6.5. Из расчетных данных с помощью программы было установлено, что при входных значениях мольного соотношения $\text{Al}/\text{Zr} - 13.5$ моль, $\text{Zr}/\text{мезитилон} - 17.5$ моль, количестве растворителя 3.5 мл и температуре 128 °С, максимальная каталитическая активность, выход масла и индекс вязкости составляли – 725.83 г, 70.28 и 115.89 соответственно¹⁷.

Установлено, что в присутствии КПИ каталитическая система, состоящая из бис(2-пиперидинилгидрохлоридметил-4-метилфенолят) цирконийдихлорида и этилалюминийдихлорида, в среде гептана этилен олигомеризуется в полиэтиленовое масло с выходом 31.2–67.5 %. Оптимизация этого процесса была проведена также при помощи программы Matlab-6.5¹⁵. Увеличение моле-

кулярного веса олигомеров и улучшение физико-химических свойств масляной фракции, полученной при участии в комплексной каталитической системе π -донорных соединений, свидетельствует о протекании реакции по координационно-ионному механизму¹⁸. Согласно этому механизму, π -донорные лиганды координируются с ионом переходного металла в комплексе, что, в свою очередь, влияет на распределение зарядов в металл-ионном центре.

Было также изучено влияние режимных параметров (давления, температуры, мольного соотношения компонентов катализатора и количества катализатора) на процесс олигомеризации этилена. Эксперименты проводились в среде гептана под давлением 1.8–5 МПа, в температурном интервале 90–150 °С. Расчеты показали, что при давлении этилена 5 МПа, температуре 90 °С; соотношении $\text{Zr}:\text{Al}=1:40$, количестве катализатора 0.35 г, максимальное значение выхода олигомера составило 74.68%. При найденных оптимальных значениях входных переменных был поставлен контрольный эксперимент, при котором выход олигомера составил 75%, что показывает на хорошую сходимость расчета с экспериментом, т.е. разработанная регрессионная модель адекватно описывает экспериментальные данные.

Полиэтиленовое масло, полученное в присутствии ЦНК, характеризуется хорошими вязкостными свойствами и ИК-спектр полиэтиленовой масляной фракции содержит интенсивную полосу при 2920 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям С–Н связи метиленовых групп алкилов с пятью или шестью CH_2 -группами. Интенсивная полоса $2850\text{--}2880\text{ см}^{-1}$ также суммирует симметричные колебания CH_3 и CH_2 групп. Полоса 1460 см^{-1} свидетельствует о наличии алкильных заместителей с неразветвленной цепью $(\text{CH}_2)_n$, где $n > 4$. Очень слабые полосы 910 см^{-1} , 1600 см^{-1} и 3050 см^{-1} показывают наличие незначительных количеств кратных связей. Степень разветвления, характеризуемая значением соотношения $\text{CH}_3/1000\text{CH}_2$, определенная из ИК-спектроскопических данных по оптическим плотностям полос поглощения 1380 см^{-1} и 720 см^{-1} , согласно¹⁹, составляет $\text{CH}_3/1000\text{CH}_2 > 600$. Таким образом, данные ИК-спектра свидетельствуют о том, что низкозастывающее полиэтиленовое масло, полученное олигомеризацией этилена в присутствии цирконийсодержащего комплексного катализатора, представляет собой смесь олигомеров с насыщенной разветвленной структурой и очень низким содержанием олигомеров этилена с кратными связями.

Для оптимизации процесса олигомеризации этилена изучали влияние входных переменных (соотношение $\text{Al}:\text{Zr} - Z_1$; температура – Z_2 , С; давление в системе – Z_3 , МПа; время реакции – Z_4 ,

Экспериментальные данные процесса

№	Входные переменные				Выходные параметры: содержание олигомеров (% мас.)					
	Z ₁ Al:Zr, моль/моль,	Z ₂ T, °C	Z ₃ P, МПа	Z ₄ τ _{реакц.} , мин	Y ₁ , Голиг./((гZr·ч ⁻¹))	Y ₂ C ₄	Y ₃ C ₆	Y ₄ C ₈	Y ₅ C ₁₀₋₁₈	Y ₆ C ₂₀₊
1	6:1	90	25	60	870	2.3	5.6	8.7	22.6	60.8
2	6:1	90	27	60	940	3.5	8	14.1	26.3	48
3	8:1	90	18	90	425	10	14	14.8	34	27.2
4	20:1	90	30	45	1124	3	28.9	14.5	21.7	32
5	30:1	90	40	15	4800	10	15	23.5	35.5	15
6	20:1	70	30	90	809	63	19	14.2	3.8	1.5
7	20:1	120	29	35	3815	15.8	19.3	20	36.7	8.2
8	20:1	140	30	35	3988	10.7	14.5	18.4	43.5	11.6

мин) на выходные параметры – Y₁ активность катализатора; содержание олигомеров: C₄ – Y₂; C₆ – Y₃; C₈ – Y₄; C₁₀₋₁₈ – Y₅; C₂₀₊ – Y₆. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Учитывая, что количество проведенных экспериментов 8, а число факторов – 4, выходную функцию можно представить в виде полиномиальной зависимости регрессионного характера:

$$Y_k = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot Z_i + \sum_{i \neq j}^n a_{ij} \cdot Z_i Z_j, \quad (1)$$

где Y_k – значение параметра оптимизации;
Z_i, Z_j – кодированные обозначения факторов модели;
n – число факторов;
a₀ – свободный член в уравнении регрессии;
a_i, a_{ij} – коэффициенты линейного эффекта, парного взаимодействия факторов;
i – порядковый номер фактора (i = 1, 2, 3, 4);
j – порядковый номер парного взаимодействия факторов.

Для определения коэффициентов уравнения (1) использована программа S-plus 2000 Professional, разработанная компанией Mathwork для автоматизированной математической обработки и статистического анализа данных расчета коэффициентов линейной регрессии; парной корреляции для указанных выборок. Оценка значимости коэффициентов регрессии подтверждена значимым коэффициентом множественной корреляции R, критерием Стьюдента t, а также ошибкой аппроксимации опыта S:

$$R = \sqrt{a_1 \cdot \tau_{y z_1} + a_2 \cdot \tau_{y z_2} + \dots + a_n \cdot \tau_{y z_n}} \quad (2)$$

$$t = \frac{a_i}{\sqrt{S_a^2}}, \quad (3)$$

где τ – коэффициент корреляции между входным фактором Z_i и выходным параметром Y;
n – количество факторов, равное 4;
S_a² – дисперсия ошибки коэффициента регрессии:

$$S_a^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_{воспр}^2}{N}, \quad (4)$$

где N – количество опытов;

S_{воспр.}² – дисперсия воспроизводимости, определенная по формуле:

$$S_{воспр.}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (Y_j^{cp} - Y_j^T)^2 \quad (5)$$

где m – число повторений опытов в центре плана, т.е. на базовом уровне;

Y_j^{cp}, Y_j^T – среднее и текущие значения функции отклика в j-м опыте.

После отсева незначимых коэффициентов регрессии для которых t расчетное меньше t табличного, получается уравнение регрессии:

$$y_1 = -8750.96 + 132.06Z_2 - 63.8Z_3 - 10.9Z_4 - 3.85Z_1Z_2 + 12Z_1Z_3 + 0.702Z_1Z_4 \quad (6)$$

$$y_2 = -177.48 + 2.39Z_2 - 1.06Z_3 - 0.235Z_4 - 0.1Z_1Z_2 + 0.213Z_1Z_3 + 0.0765Z_1Z_4 \quad (7)$$

$$y_3 = 145.53 - 2.99Z_2 + 2.926Z_3 + 0.733Z_4 + 0.133Z_1Z_2 - 0.269Z_1Z_3 - 0.0523Z_1Z_4 \quad (8)$$

$$y_4 = 6.057 - 1.788Z_2 + 3.612Z_3 + 1.176Z_4 + 0.0927Z_1Z_2 - 0.173Z_1Z_3 - 0.0596Z_1Z_4 \quad (9)$$

$$y_5 = 10.38 - 1.564Z_2 + 2.81Z_3 + 1.394Z_4 + 0.0976Z_1Z_2 - 0.162Z_1Z_3 - 0.0813Z_1Z_4 \quad (10)$$

$$y_6 = 120.26 + 3.97Z_2 - 8.42Z_3 - 3.124Z_4 - 0.224Z_1Z_2 + 0.394Z_1Z_3 + 0.12Z_1Z_4 \quad (11)$$

Оценку адекватности регрессионной модели (6–11) проверяли по критерию Фишера, представляющему собой отношение остаточной дисперсии к дисперсии воспроизводимости:

$$F_p = \frac{S_{ост.}^2}{S_{воспр.}^2} \leq F_{табл.} \quad (12)$$

где S_{ост.}² – остаточная дисперсия:

$$S_{ост.}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_j^p - Y_j^z)^2}{N-l}, \quad (13)$$

где l – число значимых коэффициентов в уравнении регрессии;

N – количество опытов в матрице.

Подставляя численные значения $S_{i\text{воспр.}}^2$ и $S_{i\text{ост.}}^2$ в уравнение (12), определяли расчетные значения для каждого уравнения.

$$\begin{aligned} S_{1\text{ост.}}^2 &= 165; S_{2\text{ост.}}^2 = 23.8; S_{3\text{ост.}}^2 = 28.7; S_{4\text{ост.}}^2 = 7.76; \\ S_{5\text{ост.}}^2 &= 2.5; S_{6\text{ост.}}^2 = 46; S_{1\text{воспр.}}^2 = 8.6; S_{2\text{воспр.}}^2 = 2.3; \\ S_{3\text{воспр.}}^2 &= 2.5; S_{4\text{воспр.}}^2 = 1.85; S_{5\text{воспр.}}^2 = 1.12; S_{6\text{воспр.}}^2 = 3.9; \\ F_1 &= 19.2; F_2 = 10.35; F_3 = 11.5; F_4 = 4.2; F_5 = 2.05; F_6 = 11.75. \end{aligned}$$

Сравнивая найденные значения критерия с табличными при выбранной доверительной вероятности 95% и числах степени свободы $f_1 = 3$ и $f_1 = 2$, получили, что расчетные значения F_p меньше табличного $F_{\text{табл}} = 19.6$. Это свидетельствует о том, что уравнения регрессии (6–11) адекватно описывают поверхность отклика. Следовательно, эта модель может служить статистической моделью закономерностей изменения параметров процесса и ее можно использовать при исследовании реакции в широком интервале изменения входных переменных, а также для определения оптимальных режимных параметров процесса.

Расчеты показали, что максимальный выход олигомера C_{20+} , равный 55%, можно достичь при значениях $Z_1 = 10:1$ моль/моль; $Z_2 = 90$ °C; $Z_3 = 3$ МПа; $Z_4 = 45$ мин, при этом значения олигомеров: $C_4 = 3.57$; $C_6 = 12.66$; $C_8 = 11.1$; $C_{10}-C_{18} = 19.3$ а активность катализатора равна $1185 \text{ г}_{\text{олиг.}}/(\text{г}_{\text{Zr}} \cdot \text{ч})$; максимальный выход $C_{10}-C_{18}$, равный 76%, можно получить при $Z_1 = 30$ моль/моль; $Z_2 = 120$ °C; $Z_3 = 3$ МПа; $Z_4 = 15$ мин; при этом $C_4 = 2$; $C_6 = 4.7$; $C_8 = 5.6$; $C_{20+} = 11.4$; максимальный выход $C_8 = 34.8$ можно получить при $Z_1 = 30:1$ моль/моль; $Z_2 = 70$ °C; $Z_3 = 2$ МПа; $Z_4 = 15$ мин максимальный выход $C_6 = 34\%$ можно получить при $Z_1 = 30:1$ моль/моль; $Z_2 = 120$ °C; $Z_3 = 4$ МПа; $Z_4 = 30$ мин; максимальный выход $C_4 = 70\%$ можно получить при $Z_1 =$

$20:1$ моль/моль; $Z_2 = 90$ °C; $Z_3 = 3$ МПа; $Z_4 = 90$ мин; при этом $C_6 = 12$; $C_8 = 14$; $C_{10}-C_{18} = 4.2\%$.

Показано, что максимальное значение активности катализатора наблюдается при значениях режимных переменных: $Z_1 = 30$ моль/моль; $Z_2 = 120$ °C; $Z_3 = 4$ МПа; $Z_4 = 30$ мин и равна значению $5407 \text{ г}_{\text{олиг.}}/(\text{г}_{\text{Zr}} \cdot \text{ч})$. При этом значения олигомеров равны: $C_4 = 0\%$; $C_6 = 34\%$; $C_8 = 43\%$; $C_{10}-C_{18} = 23\%$, $C_{20+} = 0\%$. При найденных расчетных оптимальных значениях входных переменных был поставлен контрольный эксперимент, который позволил определить значение выхода целевого продукта, $Y = 60.8\%$, что свидетельствует о приемлемости разработанной регрессионной модели.

Таким образом, разработанная математическая модель в виде регрессионного полинома, адекватно описывающая экспериментальные данные, позволила найти оптимальные значения входных переменных реакции: соотношение $\text{Al}:\text{Zr} = 30$ моль/моль, температура 120 °C, давление в системе 4 МПа, продолжительность реакции 30 мин, при которых максимальный выход целевого продукта составляет 55% . В том числе была вычислена селективность C_4 , C_6 , C_8 и $C_{10}-C_{18}$ олефинов при заданных значениях исходных параметров. Разработанная математическая модель в виде регрессионного полинома второго порядка, адекватно описывающая экспериментальные данные, позволила расчетным путем предсказать узкую область условий, при которых можно достичь максимальных значений выходных параметров реакции олигомеризации этилена. Разработанные нами каталитические системы на основе ЦНК являются высокоэффективными для получения ПАО непосредственно олигомеризацией этилена, что приведет в будущем к экономически и экологически выгодным технологиям с их применением.

Литература

1. Белов Г.П. Тетрамеризация этилена в октен-1 // Нефтехимия. – 2012. – Т.52, №3. – С.163-178.
2. Khanmetov A.A. Selective oligomerization of ethylene in the narrow fractions of linear alpha olefins in the presence of complex organometallic catalysts // Processes of petrochemistry and oil refining. – 2007. – №4(31). – Рр.40-71.
3. Плаксунов Т.К., Белов Г.П., Потапов С.С. Высшие линейные α -олефины и сополимеры этилена на их основе. Производство и применение. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2008. – 293 с.
4. Мусаев К.М., Плаксунов Т.К., Мартиросян А.Г. Современные технологии и новые мировые тенденции в производстве и переработке высших линейных α -олефинов // Нефть, газ и СРП. – 2004. – №2. – С.44-53.
5. Котов С.В., Моисеев И.К., Шабанова А.В. Олигомеры олефинов: способы получения и применение в

References

1. Belov G.P. [Tetramerization of ethylene to octene-1]. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol.52, no.3, pp.139-154.
2. Khanmetov A.A. [Selective oligomerization of ethylene in the narrow fractions of linear alpha olefins in the presence of complex organometallic catalysts]. *Processes of petro-chemistry and oil refining*, 2007, no.4(31), pp.40-71.
3. Plaksunov T.K., Belov G.P., Potapov S.S. *Vysshiyey lineynyey α -olefiny i sopolimeri etilena na ikh osnove. Proizvodstvo i primeneniye* [Higher linear α -olefins and ethylene copolymers based on them. Production and Application]. Chernogolovka, IPKhF RAN Publ., 2008, 292 p.
4. Musayev K.M., Plaksunov T.K., Martirosyan A.G. *Sovremennyye tekhnologii i novyye mirovyye tendentsii v proizvodstve i pererabotke vysshikh lineynykh α -olefinov* [Modern technologies and new global trends in the production and processing of higher linear α -olefins]. *Neft, gaz i SRP*, 2004, no.2, pp.44-53.
5. Kotov S.V., Moiseev I.K., Shabanova A.V. [Olefin oligomers: manufacturing processes and use as fuel and

- качестве компонентов топлив и масел // Нефтехимия. – 2003. – Т.43, №5. – С.323-333.
6. Цветков О. Н. Поли- α -олефиновые масла: химия, технология и применение. – М.: Техника:ТУМА групп, 2006. – 193 с.
 7. Цветков О.Н. Применение поли- α -олефиновых базовых компонентов в составе современных моторных масел. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1994. – 47с.
 8. Short G.D. Synthetic lubricants and their refrigeration applications // Lubrication Engineering. – 1990. – №4(46). – Pp.239-247.
 9. Кулиев А.М., Ахмедов А.И., Левшина А.М. Получение синтетических масел олигомеризацией α -олефинов в присутствии толуола // Химия и технология топлив и масел. – 1984. – №7. – С.47-49.
 10. Далина М.А. Высшие олефины (производство и применение). – Л.: Химия, 1984. – 262 с.
 11. Ханметов А.А. Кинетические закономерности и параметры реакции олигомеризации этилена в присутствии каталитической системы $Zr(C_5H_{12}O_2)_3Cl + (C_2H_5)_2AlCl$ // Azerbaijan Chemical Journal. – 2008. – №2. – С.94-99.
 12. Khanmetov A.A., Azizov A.H., Khamiyev M.D., Aliyeva R.V., Ahmedbeyova S.F. The oligomerization of ethylene in the presence of complex catalytic systems based on zirconium compounds containing ligands with «ionic-liquid» substituent // Oil Processing and Petrochemistry. – 2014. – №3. – Pp.17-23.
 13. Azizov A.H., Khamiyev M.J., Khanmetov A.A., Aliyeva R.V., Aliyev B.M., Ahmedbekova S.F. Oligomerization of the ethylene in the presence of new heterogenized Zr-containing complex catalytic systems // European Chemical Bulletin. – 2015. – №4. – Pp.503-511.
 14. Matlab - 6.5. The Math works Inc. All Right Reserved. USA. 2000
 15. Veliyeva F.M., Khanmetov A.A., Khamiyev M.J., Jafarov R.P., Aliyeva R.V. The optimization of the process for obtaining polyethylene oils by oligomerization of ethylene in the presence of Zr-containing complex catalytic system // Journal of Baku Engineering University. Chemistry and Biology. – 2017. – №1(1). – Pp.7-11.
 16. Khanmetov A.A., Hajiyeva K.Sh., Khamiyev M.J., Aliyeva R.V., Azizbeyli H.R., Ahmedbekova S.F. Synthesis of zirconyl naphthenates on the basis of oil acids and their applying as complex catalytic systems in the process of oligomerization (polymerization) of ethylene // Azerbaijan Chemical Journal. – 2018. – №3. – Pp.91-98.
 17. Ханметов А.А. Олигомеризация этилена в присутствии каталитических систем на основе четыреххлористого циркония, нанесенного на γ -оксид алюминия // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2005. – № 3(22). – С.65-70.
 18. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Координация и катализ. – М.: Наука, 1980. – 206 с.
 19. Абрютина Н. Н., Абушаева В. В., Арефьев О. А. и др. Современные методы исследования нефтей. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
 - lube oil components]. *Petroleum Chemistry*, 2003, vol.43, no.5, pp.289-298.
 6. Tsvetkov O. N. *Poli- α -olefinovyye masla: khimiya, tekhnologiya i primeneniye* [Poly- α -olefin oils: chemistry, technology and application]. Moscow. Tekhnika: TUMA grupp Publ., 2006, 193 p.
 7. Tsvetkov O.N. *Primeneniye poli- α -olefinovykh bazovykh komponentov v sostave sovremennykh motornykh masel* [The use of poly- α -olefin base components in modern motor oils]. Moscow, TSNIITENeftekhim Publ., 1994, 47 p.
 8. Short G.D. [Synthetic lubricants and their refrigeration applications]. *Lubrication Engineering*, 1990, no.4(46), pp.239-247.
 9. Kuliyeu A.M., Akhmedov A.I., Levshina A.M. *Polucheniye sinteticheskikh masel oligomerizatsiyei α -olefinov v prisutstvii toluola* [Preparation of synthetic oils by oligomerization of α -olefins in the presence of toluene]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 1984, no.7, pp.47-49.
 10. Dalina M.A. *Vysshie olefiny (proizvodstvo i primeneniye)* [Higher olefins (production and application)]. Leningrad, Khimiya Publ., 1984, 262 p.
 11. Khanmetov A.A. [Kinetic patterns and parameters of the ethylene oligomerization reaction in the presence of a catalytic system $Zr(C_5H_{12}O_2)_3Cl + (C_2H_5)_2AlCl$]. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2008, no.2, pp.94-99.
 12. Khanmetov A.A., Azizov A.H., Khamiyev M.D., Aliyeva R.V., Ahmedbeyova S.F. [The oligomerization of ethylene in the presence of complex catalytic systems based on zirconium compounds containing ligands with «ionic-liquid» substituent]. *Oil Processing and Petrochemistry*, 2014, no.3, pp.17-23.
 13. Azizov A.H., Khamiyev M.J., Khanmetov A.A., Aliyeva R.V., Aliyev B.M., Ahmedbekova S.F. [Oligomerization of the ethylene in the presence of new heterogenized Zr-containing complex catalytic systems]. *European Chemical Bulletin*, 2015, no.4, pp.503-511.
 14. Matlab - 6.5. The Math works Inc. All Right Reserved. USA.2000
 15. Veliyeva F.M., Khanmetov A.A., Khamiyev M.J., Jafarov R.P., Aliyeva R.V. [The optimization of the process for obtaining polyethylene oils by oligomerization of ethylene in the presence of Zr-containing complex catalytic system]. *Journal of Baku Engineering University. Chemistry and Biology*, 2017, no.1(1), pp.7-11.
 16. Khanmetov A.A., Hajiyeva K.Sh., Khamiyev M.J., Aliyeva R.V., Azizbeyli H.R., Ahmedbekova S.F. [Synthesis of zirconyl naphthenates on the basis of oil acids and their applying as complex catalytic systems in the process of oligomerization (polymerization) of ethylene]. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2018, no.3, pp.91-98.
 17. Khanmetov A.A. *Oligomerizatsiya etilena v prisutstvii kataliticheskikh sistem na osnove chetyrekhkhlorigistogo sirkoniya, nanesennogo na γ -oksid alyuminiya* [Oligomerization of ethylene in the presence of catalytic systems based on zirconium tetrachloride supported on γ -aluminium oxide]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Processes of petrochemistry and oil refining], 2005, no.3(22), pp.65-70.
 18. Khenritsi-Olive G., Olive S. *Koordinatsiya i kataliz* [Coordination and catalysis]. Moscow, Nauka Publ., 1980, 206 p.
 19. Bogomolova A.I., Nedra L. *Sovremennyye metody issledovaniya neftei* [Modern methods of oil research]. Leningrad, Nedra Publ., 1981, 250 p.