

Х. Г. Сеидова (к.х.н., в.н.с.), Р. П. Джафаров (в.н.с.),
Р. В. Алиева (д.х.н., проф., гл.н.с.), А. М. Дадашова (инж.)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ C₆–C₁₂ α-ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Полифункциональные олигомеры и полимеры»
Республика Азербайджан, AZ1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; email: seidovakh@gmail.com

Kh. H. Seidova, R. P. Jafarov, R. V. Alieva, A. M. Dadashova

MATHEMATICAL MODELING OF OLIGOMERIZATION PROCESSES OF C₆–C₁₂ α-OLEFINS IN THE PRESENCE OF MODIFIED IONIC LIQUIDS

Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave., AZ 1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: seidovakh@gmail.com

Оптимизированы процессы олигомеризации C₆–C₁₂ α-олефинов в поли-α-олефиновые масляные фракции (ПАОМФ) в присутствии модифицированной Ti-содержащим комплексом ионной-жидкости полученной на основе диэтиламмонийхлорида и алюминий хлорида. На основании экспериментальных данных разработана регрессионная модель, отражающая влияние основных технологических факторов на показатели процесса (активность катализатора, состав олигомера). Проведен статистический анализ полученных моделей, доказана адекватность разработанных уравнений с экспериментальными данными. Найдены оптимальные значения входных переменных позволяющие определить максимальный выход ПАОМФ.

Ключевые слова: математическое моделирование; α-олефины; олигомеризация; ПАО.

Поли-α-олефиновые масла (ПАОМ) причисляются к IV группе по систематизации *American Petroleum Institute* (API), и получают их путем каталитической полимеризации линейных α-олефинов. Эти масла характеризуются высоким индексом вязкости и стабильностью в течение всего срока службы, не вызывают коррозию металла, не образуют нагара и отложений, проявляют высокую антиоксидантную способность, отлично смешиваются с минеральными маслами и не утрачивают своих показателей в широком температурном диапазоне. ПАОМ в основном ис-

The processes of oligomerization of C₆–C₁₂ α-olefins into poly-α-olefin oil fractions (PAOOF) in the presence of an ionic liquid modified with a Ti-containing complex, obtained on the basis of diethylammonium chloride and aluminum chloride, have been optimized. Based on experimental data, a regression model has been developed that reflects the influence of the main technological factors on process indicators (catalyst activity, oligomer composition). A statistical analysis of the resulting models was carried out, and the adequacy of the developed equations with experimental data was proven. The optimal values of the input variables have been found to determine the maximum output of the PAOOF.

Key words: mathematical modeling; α-olefins; oligomerization; PAO.

пользуются для получения машинных всесезонных моторных и трансмиссионных масел, гидравлических жидкостей, их применяют в качестве промышленного масла для холодильников, компрессоров, прочих агрегатов, функционирующих под большой нагрузкой при высокой температуре и как моторное масло для мощных среднескоростных двигателей и тепловозов. Последние годы среди катализаторов для синтеза ПАОМ путем олигомеризации α-олефинов с экологической и экономической точки зрения огромный интерес составляют ионно-жидкостные каталитические системы¹.

Дата поступления 08.04.24

Среди концепций «зеленой химии» особо упомянуто использование ионных жидкостей (ИЖ). В настоящее время, когда вопросы, связанные с экологическими проблемами, приобрели глобальный характер, в соответствии с основными положениями «зеленой химии» применение ИЖ приобретает большое значение для снижения негативного воздействия химических веществ и процессов на здоровье человека, а также для создания альтернативных и экологически чистых реакционных сред. ИЖ имеют важные преимущества как альтернативные растворители, практически не имеющие давления паров, эффективные, рециркулируемые и легко отделяемые от продуктов реакции каталитические системы и среды. ИЖ нашли широкое применение как жидкие субстраты в широком диапазоне температур с хорошей совместимостью с органическими соединениями и металлоорганическими катализаторами. В настоящее время ИЖ используются во многих химических процессах, включая алкилирование, олигомеризацию, ацилирование и др.^{2,3}.

Исследования в области ионных жидкостей в Институте нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики (ИНХП МНОАР) были начаты под руководством покойного академика А. Г. Азизова в 2002 г. и продолжаются до настоящего времени^{4,5}.

В статье представлены сравнительные экспериментальные и теоретические результаты по олигомеризации C_6-C_{12} α -олефинов в поли- α -олефиновые масляные фракции (ПАОМФ) с применением ионно-жидкостных каталитических систем (ИЖКС).

Экспериментальная часть

Исходные мономеры и компоненты ИЖКС

α -Олефины C_6-C_{12} (гексен-1, гептен-1, октен-1, децен-1, ундецен-1, додецен-1, производства Aldrich (США)) перед использованием сушили над прокаленным Al_2O_3 или $CaCl_2$ и осушителями перегонку при атмосферном давлении.

Безводный $AlCl_3$ (производства Alfa Aesar (Германия)) хранили в инертной атмосфере в герметичных сосудах Шленка.

Диэтиламин гидрохлорид (ДЭАГХ) (производства Alfa Aesar (Германия)), используемый для получения ИЖ, сушили вакуумной перегонкой.

Титан-фенолятный комплекс (ТФ), применяемый в качестве модификатора в составе ИЖКС, был синтезирован простым одностадийным методом взаимодействия 2,6-ди-(2'6'-диизопропил-1-аминометил)-4-(1-метилциклопентил)-фенола с $TiCl_4$ ⁶. Высвобожденный в результате реакции

HCl был связан с аминной группой в фенольном кольце. Полученный *in situ* методом ТФ после удаления растворителя (бензол или толуол) представлял собой порошок коричневого цвета⁷.

Приготовление каталитической системы

Хлоралюминатные ионные жидкости (ИЖ) готовили взаимодействием $AlCl_3$ с ДЭАГХ при мольном соотношении 1.7:1. Приготовление ИЖКС, а также олигомеризацию C_6-C_{12} α -олефинов в их присутствии проводили в термостартированной стеклянной колбе в атмосфере сухого азота или аргона. С этой целью перед приготовлением катализатора колбу предварительно тщательно вакуумировали при потоке азота. Затем после охлаждения до комнатной температуры в колбу также в токе азота вводили необходимое количество ДЭАГХ и $AlCl_3$ при интенсивном перемешивании при температуре 30–35 °С в течение 10 мин. Полученная ионная жидкость представляла собой вязкую жидкость при комнатной температуре с желтоватым оттенком. Для приготовления модифицированного ионно-жидкостного катализатора в полученную ионную-жидкость добавляли заранее синтезированный ТФ при массовом соотношении ТФ:ИЖ = 0.001:1.

Проведение процессов олигомеризации

После приготовления ИЖКС проводили процессы олигомеризации. В колбу при перемешивании через капельную воронку вводили α -олефины C_6-C_{12} (каждый в отдельности). Эксперименты по олигомеризации проводились при температуре 60 °С в течение 3 ч при интенсивном перемешивании реакционной массы электромагнитной мешалкой. После прекращения олигомеризации продукты реакции отделяли от катализатора, обрабатывали 10% раствором $NaOH$, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. После сушки непрореагировавший мономер отгоняли из полученной маслянистой части в вакууме и разделяли на олигомерную фракцию (ОФ) (н.к. 250 – к.к. 350 °С) и высококипящую масляную фракцию (ПАОМФ) (н.к. > 350 °С). Получение ПАОМФ (н.к. > 350 °С) методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и масс-хроматографического анализа подтверждено, что продукты олигомеризации состоят преимущественно из молекул углеводородов олигоалкилнафтеностроения. В ходе гидрирования при температуре 120 °С не наблюдалось поглощение (или бывало очень незначительное поглощение) водорода. Таким образом установлено, что синтезированные масляные фракции можно использовать в качестве термостабильных синтетических масел с высоким индексом или компонентов масел без дополнительной стадии гидрирования. Результаты исследований методом гель-проникающей хрома-

тографии показали, что фракции, полученные в присутствии ИМКС, имеют узкий индекс ММР, варьирующийся в диапазоне $M_w/M_n = 1.05-1.8$. Так, $M_w = 400-650$ для олигомерной фракции (ОФ) (н.к. 250 – к.к. 350 °С) $M_n = 280-350$, а $M_w = 2600-5325$ и $M_n = 1865-4680$ для высококипящей масляной фракции (ПАОМФ) (н.к. > 350 °С). Использование модификатора ТФ приводит к увеличению молекулярной массы ($M_w = 3360-6890$; $M_n = 2385-5300$) и увеличению выхода до 8–10 % масляной фракции с температурой > 350 °С при сохранении узких показателей полидисперсности ⁸⁻¹¹.

Математические расчеты

Для определения коэффициентов уравнения была использована программа *S-plus 2000 Professional* ¹², а для решения вопроса оптимизации была использована программа *Mathlab 6.5* ¹³.

Составлена регрессионная модель процессов олигомеризации основанная на функциональную связь между параметрами процесса и дальнейшего прогнозирования.

Обсуждение результатов

Олигомеризацию α -олефинов C_6-C_{12} проводили с применением приготовленных ионно-жидкостных каталитических систем в количествах, в которых содержание $AlCl_3$ не превышало 2% мас. в пересчете на олефины. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Для разработки регрессионной модели процесса необходимо было выявить функциональную связь между параметрами процесса и использовать для дальнейшего прогнозирования процесса олигомеризации C_6-C_{12} α -олефинов в присутствии ИЖКС. Учитывая, число опытов шесть ($m=6$) и входных переменных два ($n=2$), функциональная связь представлена в виде нелинейного полинома:

$$y_k = a_0 + \sum_{i=1}^m a_i \cdot x_i + \sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_i a_{ii} \cdot x_i^2 \quad (1)$$

С использованием программы *S-plus 2000 Professional* определены коэффициенты уравнения (1), которая позволяет в автоматизированном виде рассчитывать данные статистического анализа: коэффициенты регрессионной модели, коэффициенты парной корреляции, а также коэффициенты квадратичного эффекта. Результаты расчетов коэффициентов представлены в табл. 2.

Чтобы проверить значимость коэффициентов уравнений регрессии, используется критерий Стьюдента:

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

где S_a^2 – дисперсия ошибки коэффициента регрессии, определяемая по формуле:

$$S_{ai} = \sqrt{\frac{S_i^2 \text{воспр}}{N}}. \quad (3)$$

Вписывая численные значения $S_1^2 \text{воспр} = 0.75$ и $S_2^2 \text{воспр} = 1.68$ в формулу (3), определили величины $S_{ai} = 0.35$ и $S_{bi} = 0.53$.

Зная численные значения S_{ai} , S_{bi} и подставляя их в формулу (2), определили расчетные значения критерии Стьюдента t для каждого коэффициента.

Расчеты показали, что все коэффициенты значимы, и уравнение (1) приобретает следующий вид:

$$y_1 = 23713.36 + 54.92x_1 - 37298.2x_2 - 34.219x_1x_2 - 0.0173x_1^2 + 14300.13x_2^2; \quad (4)$$

$$y_2 = 8091.59 + 14.98x_1 - 12256.4x_2 - 7.35x_1x_2 - 0.014x_1^2 + 4487.013x_2^2. \quad (5)$$

Гипотезу об адекватности модели (4) и (5) проверяли по критерию Фишера ⁶:

$$F = \frac{S_{ocm}^2}{S_{воспр}^2} \leq F_{табл}, \quad (6)$$

Таблица 1

Экспериментальные результаты олигомеризации C_6-C_{12} α -олефинов в присутствии ИЖКС ($T=60$ °С, ИЖКС – 4%, τ – 3 ч)

Показатели	Мономеры					
	C ₆	C ₇	C ₈	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
X _{экс 1} – молекулярный вес мономера	84.00	98.00	112.00	140.00	154.00	168.00
X _{экс 2} – концентрация Ti, моль/л	1.32	1.36	1.40	1.50	1.45	1.45
Выход ВМФ (> 350 °С):						
Y _{экс 1} – Г _{олиг} /Г _{Ti} ·Ч	93.59	93.00	93.07	105.70	104.00	100.35
Y _{экс 2} – % мас.	75.10	75.00	75.50	80.00	85.00	82.00

Таблица 2

Коэффициенты регрессионной модели

y_i	a_0	a_1	a_2	a_{12}	a_1^2	a_2^2
y_1	23713.26	54.92	-3728.2	-34.219	-0.0173	14300.13
y_2	8091.59	14.98	-12256.4	-7.35	-0.014	4487.013

где $S_{ост}^2$ – остаточная дисперсия, определяемая по формуле:

$$S_{ост}^2 = \sum_i^N \frac{(y_i^p - y_i^э)^2}{N - l}, \tag{7}$$

где l – число значимых коэффициентов в уравнение регрессии;
 y_i^p и $y_i^э$ – расчетные и экспериментальные значения функции отклика в i -том опыте;
 N – общее количество опытов.

Подставляя численные значения в уравнение (7) получили $S_{1ост}^2 = 3.845$; $S_{2ост}^2 = 2.4$. Подставляя в уравнение (6) значения $S_{1ост}^2$ и $S_{ивоспр}^2$, получили значения $F_1 = 5.12$ и $F_2 = 1.43$ для уравнений (4) и (5).

Сравнивая найденные значения критерия F с табличными при выбранной доверительной вероятности в 95% и числах степени свободы $f_1 = 1$ и $f_2 = 2$, можно утверждать, что расчетные значения F_p меньше табличного $F_m = 19.3$. Это свидетельствует о том, что уравнение регрессии (4) и (5) адекватно описывают поверхность отклика.

Следовательно, эти уравнения могут служить статистической моделью закономерностей изменения параметров процесса, и их можно использовать при решении задачи оптимизации.

Расчеты на компьютере позволили получить различные варианты, приводящие к максимальным значениям выхода ПАОМФ.

Из результаты расчетов (табл. 3) видно, что для определения оптимальных значений входных

переменных необходимо выбрать критерий оптимизации ^{14–16}. В качестве такового была принята максимальная селективность выхода ПАОМФ не ниже 90%. В результате решения задачи оптимизации с применением программы *Mathlab 6.5* было найдено что, для мономера децен-1 (молекулярный вес 140) при концентрации Ti равное 1.43 моль/л выход составит 118.3 г_{олиг}/г_{Ti}·ч, что в процентных величинах составит 91.7%.

Таблица 3
Расчетные данные при решение задачи оптимизации процесса олигомеризации

№	Молекулярная масса мономера	Конц-я Ti, моль/л	Выход	
			Г _{олиг} /Г _{Ti} ·ч	% мас.
	$X_{расч1}$	$X_{расч2}$	$Y_{расч1}$	$Y_{расч2}$
1	84	1.32	93.29	75.88
2	98	1.36	92.63	76.04
3	112	1.4	92.62	76.84
4	140	1.42	131.7	96.7
5	140	1.43	118.3	91.7
6	140	1.435	112	87.5
7	140	1.44	107.9	85.5
8	140	1.45	100.3	84.5
9	140	1.5	105.08	82.07
10	154	1.45	103.28	87.4
11	168	1.45	99.53	84.8

Таким образом, при найденных расчетных оптимальных значениях входных переменных был поставлен контрольный эксперимент, который позволил определить выход – 120 г_{олиг}/г_{Ti}·ч, что составляет 92%. Такая сходимость говорит о приемлемости разработанной регрессивной математической модели.

Литература

1. Seidova Kh.H. Current state in the field of oligomerization and polymerization of α -olefins // Journal of Baku Engineering University.– 2022.– V.6, №1.– Pp.19-30.
2. Koutsoukos S., Philippi F., Malaret F., Welton T. A review on machine learning algorithms for the ionic liquid chemical space // Chemical Science.– 2021.– V.12.– Pp.6820-6843.
3. Zhang S. Encyclopedia of Ionic Liquids.– Berlin: Shpringer Nature, 2023.– 1361 p.
4. Akif Hamid oglu Azizov. Bibliography.– Baku: «Muallim», 2018.– 306 p.
5. 90 years of development of ICPC: from experience of the past-to projects of the future.– Baku: ELM, 2019.–764 p.
6. AZ Patent №20080048. Method for obtaining single-center catalysts for (co)polymerization of ethylene / Azizov A.G., Alieva R.V., Resulov C.Q., Bagirova Sh.R., Mammadova R.Z, Karbalieva E.S., Azizbeyli H.R, Azizov R.G., Xanmetov A.A., Kuliev B.V. // 2008.

References

1. Seidova Kh.H. [Current state in the field of oligomerization and polymerization of α -olefins]. *Journal of Baku Engineering University*, 2022, vol.6, no.1, pp.19-30.
2. Koutsoukos S., Philippi F., Malaret F., Welton T. [A review on machine learning algorithms for the ionic liquid chemical space]. *Chemical Science*, 2021, vol.12, pp.6820-6843.
3. Zhang S. [Encyclopedia of Ionic Liquids]. Berlin, Shpringer Nature Publ., 2023, 1361 p.
4. Akif Hamid oglu Azizov [Bibliography]. Baku: Muallim Publ., 2018, 306 p.
5. [90 years of development of ICPC: from experience of the past-to projects of the future]. Baku, ELM Publ., 2019, 764 p.
6. Azizov A.G., Alieva R.V., Resulov C.Q., Bagirova Sh.R., Mammadova R.Z, Karbalieva E.S., Azizbeyli H.R, Azizov R.G., Xanmetov A.A., Kuliev B.V. [Method for obtaining single-center catalysts for (co)polymerization of ethylene]. Patent AZ no.20080048, 2008.

7. AZ Patent №20130053. 2,6-di-(2,6-diisopropylphenylmethyleneamine)-4-(1-methylcyclopentyl)phenol as a ligand of a component of a catalyst for the polymerization of C₂–C₈ olefins / Azimova R.K., Zeynalova L.B., Alieva R.V., Azizov A.G., Asgerova Kh.H., Rasulov C.Q. // 2013
8. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Seidova Kh.H., Karayeva E.M., Nazarov I.G., Abdullayeva A.M. Oligomerization and alkylation of decene-1 in the presence of chloroaluminate ionic liquids // *American Journal of Chemistry and Application*. – 2015. – №2(3). – Pp.21-26.
9. Аскерова Х.Г., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Ахмедбекова С.Ф. Получение высоковязких олигододцен-нафthenовых масел в присутствии титансодержащих хлоралюминатных ионных жидкостей // *Технологии нефти и газа*. – 2013. – №4(87). – С.32-36.
10. Azizov A. H., Aliyeva R. V., Seidova Kh.H., Karayeva E.M., Nazarov I. G., Abdullayeva A.M. Oligomerization and alkylation decene-1 in the presence chloroaluminate ionic liquids // *American Journal of Chemistry and Application*. – 2015. – V.2, №3. – Pp.21-26.
11. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Seidova Kh.H., Jafarov R.P., Nazarov I.G., Mextiyeva B.R. Kinetic regularities of oligomerization of decene-1 in the presence of the ionic liquid of chloraluminum type // *American Journal of Chemistry and Materials Science*. – 2014. – V.1, №3. – Pp.18-23.
12. S-plus 2000 Professional Release. – Math Soft Inc. USA, 2000.
13. Matlab-6.5. The Matc Works. – Inc. All Rights Reserved, USA, 2000.
14. Бондарь А.Г. Математическое моделирование в химической технологии. – Киев: Высшая школа, 1973. – 280с.
15. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. – М: Наука, 1988. – 552 с.
16. Джафаров Р.М., Расулов Ч.К., Алекперова И.И., Агамалиев З.З., Дадашева А.М., Керимова Э.С. Оптимизация процесса алкилирования фенола циклодимером изопрена в присутствии катализатора КУ-23 на установке непрерывного действия // *Мир нефтепродуктов*. – 2022. – №4. – С.16-21.
7. Azimova R.K., Zeynalova L.B., Alieva R.V., Azizov A.G., Asgerova Kh.H., Rasulov C.Q. [2,6-di-(2,6-diisopropylphenylmethyleneamine)-4-(1-methylcyclopentyl)phenol as a ligand of a component of a catalyst for the polymerization of C₂–C₈ olefins]. Patent AZ no.20130053, 2013.
8. Azizov A. H., Aliyeva R. V., Seidova Kh.H., Karayeva E.M., Nazarov I. G., Abdullayeva A.M. [Oligomerization and alkylation of decene-1 in the presence of chloroaluminate ionic liquids]. *American Journal of Chemistry and Application*, 2015, no.2(3), pp.21-26.
9. Asgerova Kh.H., Azizov A.H., Aliyeva R.V. Akhmedbekova S.F. *Polucheniye vysokovyazkikh oligododetsennafstenovykh masel v prisutstvi titansoderzhashchikh khloralyuminatnykh ionnykh zhidkostey* [Obtaining high-viscosity oligododecenenaphthenic oils in the presence of titanium-containing chloroaluminate ionic liquids]. *Tekhnologii nefiti i gaza* [Oil and Gas Technologies], 2013, no.4(87), pp.32-36.
10. Azizov A. H., Aliyeva R. V., Seidova Kh.H., Karayeva E.M., Nazarov I. G., Abdullayeva A.M. [Oligomerization and alkylation decene-1 in the presence chloroaluminate ionic liquids]. *American Journal of Chemistry and Application*, 2015, vol.2, no.3, pp.21-26.
11. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Seidova Kh.H., Jafarov R.P., Nazarov I.G., Mextiyeva B.R. [Kinetic regularities of oligomerization of decene-1 in the presence of the ionic liquid of chloraluminum type]. *American Journal of Chemistry and Materials Science*, 2014, vol.1, no.3, pp.18-23.
12. [S-plus 2000 Professional Release]. Math Soft Inc. USA, 2000.
13. [Matlab-6.5. The Matc Works]. Inc. All Rights Reserved, USA, 2000.
14. Bondar A.G. *Matematicheskoye modelirovaniye v khimicheskoy tekhnologii* [Mathematical modeling in chemical engineering]. Kiev, Vysshaya shkola Publ., 1973, 280 p.
15. Vasil'ev F.P. *Chislennyye metody resheniya ekstremal'nykh zadach* [Numerical methods for solving extremal problems]. Moscow, Nauka Publ., 1988, 552 p.
16. Dzhafarov R.M., Rasulov Ch.K., Alekperova I.I., Agamaliev Z.Z., Dadasheva A.M., Kerimova E.S. *Optimizatsiya protsessa alkilirovaniya fenola tsiklodimerom izoprena v prisutstvii katalizatora KU-23 na ustanovke nepreryvnogo deystviya* [Optimization of the alkylation process of phenol with isoprene cyclodimer in the presence of the KU-23 catalyst in a continuous installation]. *Mir nefteproduktov* [World of Oil Products], 2022, no.4, pp.16-21.