

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazması hüququnda*

**HETEROGEN KATALİZATORLARIN İŞTİRAKI İLƏ  
VAKUUM QAZOYLUNUN OKSİKREKİNQİ PROSESİNİN  
İŞLƏNMƏSİ**

İxtisas: 2316.01 - «Kimyəvi kinetika və kataliz»  
Elm sahəsi: Kimya  
İddiaçı: **Hüseynova Elvira Ənvərovna**

elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim edilmiş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**Bakı-2024**

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, “Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya” elmi-tədqiqat institutunun “Neft emalında kataliz” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru, professor  
**Keykavus Yusif oğlu Əcəmov**

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor,  
AMEA-nın akademiki,  
**Adil Abdulxalq oğlu Qəribov**

kimya elmləri doktoru, professor  
**Eldar İsa oğlu Əhmədov**

kimya elmləri doktoru, professor  
**Pavel Anatolyeviç Nikulşin**

kimya elmləri doktoru, dosent  
**Nellya Gennadyevna Qriqoryeva**

Azərbaycan Respublikası Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.F. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik  
**Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev**

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova**

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, professor  
**Arif Cavanşir oğlu Əfəndi**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı və tədqiq edilməsi.** Dünya neft emalı sənayesinin strateji inkişafının məqsədi – neft-kimya sintezində ucuz neft xammalının payının yüksəldilməsi. Bu vəziyyətdə yalnız innovativ həllərin mövcudluğu sıçrayış və mütərəqqi inkişaf deməkdir. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatların əksəriyyəti artıq mövcud olan proseslərə aiddir və iki istiqamətə bölünür: yeni katalitik sistemlərin yaradılması və konstruktor işlərinin işlənib hazırlanması<sup>1,2</sup>. Özündə bu iki istiqaməti birləşdirən oksidləşdirici katalitik krekinq və ya oksikrekinq (OKK) hesab edilir – bu, iki prosesin: katalitik krekinq və parsial oksidləşmənin qovşağında yerləşən prinsipial yeni prosesdir və oksigen iştirakı ilə ağır neft fraksiyalarının katalitik krekinq hesab edilir.

Müasir dövrü elmi ədəbiyyatın analizi göstərir ki, bazarda demək olar ki, yüz il mövcud olan katalitik krekinq texnologiyası öz inkişafında bir neçə inqilabdan keçmişdir. Bu zaman onun texnoloji tərtibatının əsas prinsipləri 1942-ci ildə ilk sənaye qurğusunun yaradılması anından dəyişməz olaraq qalmışdır. Bundan başqa, son iki onillikdə dünyada katalitik krekinqin istiqamətinin neft-kimya tərəfə dəyişməsi tendensiyası müşahidə olunur. Katalitik krekinqin prinsipial texnologiyalarının dəyişməsi üçün obyektiv olaraq müddəalar yaradılır, belə ki, bugün dominantlıq edən bu prosesin təkmilləşdirilməsi imkanları doymaya yaxındır. Retrospektiv analiz göstərir ki, oxşar şəraitlər texnologiyaların əvəzlənməsinə səbəb olur. Buna misal olaraq, termiki krekinqin əvəzinə gələn katalitik krekinqin özünün meydana gəlməsini göstərmək olar.

Ənənəvi texnologiyalar üzərində bazalaşan vakuum qazoylunun (VQ) katalitik oksikrekinqi maye fraksiyalar almağa imkan verir ki, onların da tərkibində oksigentərkibli və aromatik birləşmələr olur,

---

<sup>1</sup>Потапенко, О.В. Реакции межмолекулярного переноса водорода как ключевые стадии в процессах каталитического крекинга: достижения и перспективы / Потапенко, О.В. Доронин В.П., Сорокина Т.П. [и др.] // Успехи химии, - 2023. т. 92. №1, – С. 1-31.

<sup>2</sup>Adananche, D.E. Residue fluid catalytic cracking: A review on the mitigation strategies of metal poisoning of RFCC catalyst using metal passivators/traps, / D.E. Adananche, A. Aliyu, A.Y. Atta [et al.] // Fuel, - 2023. v. 343. 127894.

yağlı qazların yüksək çıxımı mövcuddur ki, bu da perspektivdə oksikrekinq məhsullarının təkcə yanacaq kimi deyil, həmçinin neft-kimya üçün tələb olunan xammal kimi istifadə olunmasının praktiki əhəmiyyətinin əhəmiyyətli dərəcədə artması və istifadə istiqamətlərinin genişlənməsi deməkdir. Tədqiqat qrupumuz tərəfindən əvvəllər alınmış nəticələr göstərmişdir ki, oksigen iştirakı ilə VQ-nun katalitik oksikrekinqinin aparılması xammalın çevrilmə dərəcəliyini yüksəltməyə, məqsədli məhsulların çıxımına təsir göstərməyə imkan verir<sup>3</sup>. Lakin bu iş çərçivəsində əsas prinsiplial mühüm aspektlər toxunulmamış qalmışdır ki, bu da katalitik krekinq kimi iritonnajlı prosesin texnologiyasında fundamental dəyişikliyin nəzəri imkanlarına belə məhdudiyətlər qoyur. Həmçinin qeyd etmək lazımdır ki, VQ-nun katalitik oksikrekinqi prosesi nəzəri aspektdə də vacibdir, belə ki, oksigen iştirakı ilə ağır neft fraksiyalarının katalitik emalının xüsusi və ümumi qanunauyğunluqlarının aşkar edilməsi üçün unikal obyekt hesab edilir.

Yuxarıda qeyd olunanlarla əlaqədar olaraq VQ-nun katalitik oksikrekinqinin tədqiqat bazasının genişləndirilməsi məsələsi **aktual** hesab edilir. İlk növbədə – bu, nəzəri əsasların işlənməsi, VQ-nun katalitik oksikrekinqi prosesinin mexanizminin aşkar edilməsi və katalitik sistemlərin seçilməsidir. Bu zaman katalizatorların seçilməsinin fiziki-kimyəvi əsaslarının işlənilib hazırlanması, onlar üçün «tərkib → struktur → katalitik xassələr» səbəb-nəticə əlaqəsinin müəyyən edilməsi şübhəsiz əsas fundamental məsələlərdir. Bu sahədə tədqiqat nəticələri VQ-nun katalitik oksikrekinqi prosesinin həyata keçirilməsi prinsiplərinin işlənilib hazırlanmasına və onun üçün yeni yüksək effektivli katalizatorların yaradılmasına səbəb olacaqdır.

**Tədqiqatın obyekti və predmeti.** Əsas tədqiqat **obyekti** VQ-nun katalitik oksikrekinqi prosesi hesab edilir. **Tədqiqatın predmeti** katalizatorun tərkibi və onların nümayiş etdirdiyi katalitik xassələr arasında əlaqənin müəyyən edilməsi hesab edilir.

---

<sup>3</sup> Гусейнова Э.А., Мурсалова, Л.А. Каталитический оксикрекинг вакуумного газойля / Л.А. Мурсалова, К.Ю. Аджамов // Азербайджанский химический журнал, - 2014. №3, - С.37-42.

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alaraq, **tədqiqatın məqsədi və məsələləri** VQ-nun katalitik oksikrekinqi prosesinin işlənilib hazırlanmasından ibarətdir. Qarşıya qoyulan məqsədə nail olmaq çərçivəsində aşağıdakı məsələlər həll edilmişdir:

1. VQ-nun oksikrekinqi prosesində seolittərkibli katalizatorun (STK) katalitik aktivliyinin tədqiq edilməsi; STK iştirakı ilə VQ-nun oksikrekinqi məhsullarının çıxımına, keyfiyyət göstəricilərinə, qrup karbohidrogen tərkibinə prosesin parametrlərinin təsirinin müəyyən edilməsi;
2. VQ-nun oksikrekinqi prosesində metal-seolittərkibli (Me/STK) katalizatorların katalitik aktivliyinin müəyyən edilməsi; Me/STK iştirakı ilə VQ-nun oksikrekinqi məhsullarının çıxımına, keyfiyyət göstəricilərinə, qrup karbohidrogen tərkibinə metalın təbiətinin təsirinin müəyyən edilməsi;
3. VQ-nun oksikrekinqi prosesində tədqiq edilən heterogen katalitik sistemlərin katalitik, fiziki-kimyəvi və turşu-əsassi xassələri, tərkibi və onların aktivliyi arasında qarşılıqlı əlaqələrin axtarışı;
4. VQ-nun katalitik oksikrekinqi prosesinin baş verməsi sahəsinin müəyyən edilməsi;
5. VQ-nun katalitik oksikrekinqi prosesində STK sistemlərin aktivliyi və selektivliyini müəyyən edən amillərin müəyyən edilməsi; VQ-nun katalitik oksikrekinqi üçün aktiv katalitik sistemlərin seçilməsi üzrə tövsiyələrin işlənilib hazırlanması;
6. VQ-nun katalitik oksikrekinqi prosesin əsas kinetik qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsi.

**Tədqiqat üsulları.** VQ-nun oksikrekinqi məhsullarının keyfiyyət göstəriciləri və kimyəvi qrup və fərdi karbohidrogen tərkibinin tədqiqatları gedişində geniş fiziki-kimyəvi üsullar toplusundan istifadə edilmişdir (DÜİST 3900; DÜİST 6258; DÜİST 33-2000; DÜİST 2177-99; DÜİST 19932-99; DÜİST 6356-75), xrom-kütlə-spektroskopiya, qaz-maye xromatoqrafik analiz). Qaz- və buxar-hava qarışıqlarında alovun yayılması üçün qatılıq hədlərinin müəyyən edilməsi beynəlxalq standartlara (DÜİST 12.1.044-89 ISO 4589-84) uyğun olaraq həyata keçirilmişdir. Bundan başqa, müasir analitik

avadanlıqların köməyi ilə sintez edilmiş katalizatorların *ex situ*-tədqiqatları aparılmışdır (DTA, TQA, RFA, SEM, EDX). Təcrübə dəlillərinin analizi və katalitik krekinq prosesinin modellərinin uyğunluğunun qiymətləndirilməsi üçün riyazi statistika üsullarından istifadə edilmişdir.

### **Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:**

- STK və Me/STK iştirakı ilə VQ-nun katalitik oksikrekinq məhsullarının tərkibinin xüsusiyyətləri; oksidləşdirici sıxlaşma məhsullarının katalitik sistemlərin aktivliyinə təsiri;
- katalitik sistemlərin tərkibi, strukturu, turşu-əsassı və katalitik xassələri arasında səbəb-nəticə əlaqəsi;
- heterogen katalitik sistemlərin tərkibi və VQ-nun katalitik oksikrekinq prosesinin baş vermə sahəsi arasında əlaqə;
- katalitik sistemlərin aktivliyinə təsir göstərən modifikasiyaedici əlavələrin əsas xarakteristikalarının müəyyən edilməsi;
- VQ-nun katalitik oksikrekinq prosesinin kinetik, optimallaşdırılmış parametrləri, “dinamiki kinetik modeli”.

### **Tədqiqatların elmi yeniliyi.**

1. VQ-nun katalitik oksikrekinq konsepsiyası – katalitik krekinq və parsial oksidləşmənin birmərhələli sinergetik kombinasiyası işlənib hazırlanmış və formalaşdırılmışdır. Reaksiya sahəsinin konstruksiyası elmi əsaslandırılmışdır. Prosesin aparılmasının təhlükəsiz rejim şəraiti müəyyən edilmişdir.
2. İlk dəfə olaraq VQ-nun oksikrekinq prosesində on oksid-modifikatorun: Cu, Ti, V, Cr, Fe, Co Ni, Cd, Mo və W STK-nin katalitik xassələrinə təsirinin çoxsaylı və müxtəlif effektləri müəyyən edilmişdir. Aktivlik sırası qurulmuşdur (şəffaf fraksiyaların ümumi çıxımına görə):  $Mo > Ti > Cr > Ni > Fe > W > V > Cd > Co > Cu$ .
3. Katalitik oksikrekinq şəraitində VQ-nun konversiyası dəlillərinin metal oksidlərinin səth oksigeninin rabitə möhkəmliyi ilə müqayisəsi onların uyğunluğunu müəyyən etməyə və VQ-nun oksikrekinq prosesinin katalizatorlarının seçilməsi zamanı bu kriteriyanı tövsiyyə etməyə imkan vermişdir.

4. Göstərilmişdir ki, katalizatorun turşuluğunun güclənməsi məqsədli fraksiyaların çıxımının artmasına səbəb olur: Lyuis turşuluğunun güclənməsi zamanı yüksək dərəcədə, Brensted turşuluğunun güclənməsi zamanı az dərəcədə.
5. İlk dəfə olaraq VQ-nun katalitik oksikrekinq prosesinin səth-həcm mərhələləri barədə dəlillər alınmışdır. Belə nəticə çıxmışdır ki, Mo-, W- və Ti/STK-sistemlərinin yüksək katalitik aktivliyi heterogen-homogen mexanizm üzrə oksikrekinq prosesinin baş verməsi ilə əlaqədardır.
6. Katalizatorların qeyri-stasionar vəziyyətini göstərən səthin temperatur titrəmələri müəyyən edilmiş və izah edilmişdir.
7. İlk dəfə olaraq STK iştirakı ilə VQ-nun katalitik oksikrekinqinin kinetik və aktivləşdirici parametrləri (aktivləşmə enerjisi, sürət sabiti, oksigentərkibli və tərkibində oksigen olmayan karbohidrogenlərin əmələ gəlmə reaksiyalarının tərtibi) müəyyən edilmişdir. Kompensasiya effektinin mövcudluğu müəyyən edilmişdir.

**İş Azərbaycan Respublikası Prezidenti yanında elmin inkişafı Fondunun EIF-KETPL-2015-1(25) Qrantının «Karbohidrogen xammalının oksidləşdirici katalitik krekinq (oksikrekinq)» dəstəyi ilə yerinə yetirilmişdir.**

#### **İşin praktiki və nəzəri əhəmiyyəti.**

1. Katalitik oksikrekinq prosesi ağır neft fraksiyalarının yüksək çevrilmə dərəcəsini, karbohidrogen qazı və dizel fraksiyalarının çıxımını – uyğun olaraq, 71.8, 33.7 və 35% təmin etməyə imkan verir. Elə katalitik sistemlər işlənilib hazırlanmışdır ki, onların iştirakı ilə oksikrekinq şəraitində dizel fraksiyalarının çıxımı 49.6-56.9% (Mo, Ti), karbohidrogen qazlarının isə – 26.5% (W) çatır.
2. İlk dəfə olaraq VQ-nun katalitik oksikrekinq prosesinin kompleks tədqiqatları gedişində onun parametrlərinin məqsədli fraksiyaların çıxımına və karbohidrogen tərkibinə təsiri alınmışdır. Texnoloji rejim parametrlərinin və katalitik sistemlərin tərkibinin seçilməsi hesabına məhsulların keyfiyyət və kəmiyyət tərkibinin tənzimlənməsi imkanları müəyyən edilmişdir.

3. İlk dəfə olaraq STK və Me/STK iştirakı ilə alınmış VQ-nun katalitik oksikrekinqinin məqsədli maye məhsullarında və qazında alkanların, oksigentərkibli və ArK-in paylanma qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir. Məqsədli maye karbohidrogen fraksiyalarının fraksiya tərkibi və fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi prosesin parametrlərini və katalitik sistemlərin tərkibini müəyyən etməyə imkan vermişdir, bu zaman əmələ gələn fraksiyalar mühərrik yanacaqlarına qoyulan DÜİST-in tələblərinə uyğun gəlir.
4. İlk dəfə olaraq müəyyən edilmişdir ki, Cr/STK, W/STK və Fe/STK katalitik sistemlərinin iştirakı ilə VQ-nun oksikrekinqi azkükürlü maye məhsulların alınması üçün effektiv proses hesab edilir – dibenzitifen və onun C1-C3 homoloqlarının miqdarı 97.39% (nisb.) qədər azalmışdır.
5. Kinetik qanunauyğunluqlar əsasında VQ-nun katalitik oksikrekinqi prosesində STL-nin aktiv mərkəzlərinin işinin “dinamiki kinetik modeli” konsepsiyası işlənib hazırlanmışdır. Mövcud model yaxşı proqnostik imkanlara malik olmuşdur ki, bu da hesabat və təcrübə dəlillərinin yüksək uyğunluq dərəcəsini sübut etmişdir.

**İşin aprobasiyası və tətbiqi.** Dissertasiya işinin mövzusu üzrə 48 məqalə dərc edilmişdir, onlardan AR AAK-nın tövsiyə etdiyi resenziya olunan elmi jurnallarda – 33, WoS və Scopus bazalarında indeksləşən – 9, 2 patent və AR Prezidenti yanında elmin inkişafı Fondu tərəfindən verilmiş 1 Qrant alınmışdır. Dissertasiyanın əsas materialları aşağıdakı beynəlxalq konfranslarda təqdim edilmiş və müzakirə olunmuşdur: VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии Менделеев -2014, Санкт-Петербург; II Российском конгрессе по катализу «РОСККАТАЛИЗ», Самара, 2014; Республиканской научно-практической конференции по нефтехимическому синтезу, посвященной 100-летию академика С.Д.Мехтиева, Баку, 2014; Научно-практической конференции, «Хазарнефтяга»-2014; Семинарах НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», 2014; Республиканской научной конференции, посвященной 90-летию академика Т.Шахтахтинского, 2015;



EuropaCat XII. Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources. European Congress on Catalysis. Kazan, 2015; XI Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития НГК России», РГУ им. И.М. Губкина, 2016 г.; IX Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, Баку, 2016; XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016), 2016; Научно-технической конференции «Нефтехимический синтез и катализ в сложных конденсированных системах», посвященной 100-летию со дня рождения академика Б.Г.Зейналова, 2017; International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 2017 (ITWCCST-2017); Международной научно-практической конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018», 2018; Международной научной конференции «Актуальные проблемы современной химии», посвященной 90-летию Института нефтехимических процессов имени академика Ю.Х.Мамедалиева, 2019; International Conference On Actual Problems Of Chemical Engineering, Dedicate To The 100th Anniversary Of The Azerbaijan State Of Oil And Industry University, Ваку, 2020; IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Казань, 2021; V Всероссийской научной конференции с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», 2021; 6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface organized by Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academy of Sciences, Kraków, Poland, 2021; «Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля. Передовые технологии и современные тенденции», Уфа, 2022; Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 75-летию ООО «ГАЗПРОМ нефтехим Салават» Наука. Технология. Производство – 2023», УГНТУ.

**Dissertasiya işinin yerinə yetirilmə yeri.** Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Neftin, qazın geotexnoloji

problemləri və kimya” elmi-tədqiqat institutu (Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, ADNSU).

**Müəllifin şəxsi iştirakı** dissertasiya tədqiqatlarının məqsədi və məsələlərinin qoyuluşunda, tədqiqat obyektləri və üsullarının seçilməsinə əsaslanır. Müəllif tərəfindən sərbəst şəkildə kompleks hesabat-təcrübə işləri aparılmış, oksikrekinq qurğusu yığılmış, katalizatorların sintezi, bütün katalitik təcrübələrin aparılması, nəticələrin müzakirəsi, prosesin kinetik xüsusiyyətlərinin müəyyən edilməsi, riyazi modelin qurulması aparılmışdır. Müəllif tərəfindən alınmış nəticələr dissertasiya işinin əsas elmi müddəaları və nəticələrini formalaşdırmağa, materialları məqalələr və konfranslarda aprobeasiyalar şəklində hazırlamağa imkan vermişdir.

**İşin strukturu və həcmi.** Dissertasiya girişdən, beş fəsildən, nəticələrdən, 231 adda ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiyanın ümumi həcmi 450 səhifə və 445.827 işarə təşkil edir. İşin tərkibində 40 cədvəl və 118 şəkil vardır.

**Girişdə** dissertasiya tədqiqatlarının aktuallığı əsaslandırılmış; işin əsas məqsədi və məsələləri formalaşdırılmış; qarşıya qoyulan məsələnin həlli üçün müəllif tərəfindən təklif edilən yanaşma təsvir edilmiş; alınmış nəticələrin yenilik dərəcəsi və onların aprobeasiyası xarakterizə olunmuşdur.

**Birinci fəsil**də müəllif neft-kimya sahəsinin müasir vəziyyəti barədə dəlillər göstərilmiş, onun inkişaf şəraiti nəzərdən keçirilmiş, oksidləşdirici texnologiyaların rolu vurğulanmışdır. Burada müəllif digər müəlliflərin və onların tədqiqatçıları qruplarının katalitik oksikrekinq prosesinin tədqiqində əldə etdikləri nəticələri təsvir etmişdir.

**İkinci fəsil**də ənənəvi katalitik krekinq şəraitində istifadə olunan sistemlər kimi sənaye STK iştirakı ilə oksikrekinq prosesinin tədqiqat nəticələri müzakirə edilmişdir. Bu, həmin iki proseslərin fərqi, oksidləşdiricinin təsiri barədə informasiya almağa imkan vermişdir.

**Üçüncü fəsil**də metal oksidləri ilə modifikasiya edilmiş STK iştirakı ilə VQ-nun oksikrekinqinin tədqiqat nəticələri göstərilmişdir. Modifikatorun təbiətinin məqsədli fraksiyaların çıxımına və onların karbohidrogen tərkibinə təsirinin müqayisəli analizi aparılmışdır. VQ-nun oksikrekinqi prosesinin aktiv modifikatorlarının seçilməsi zamanı

kriteriya kimi səth oksigeninin keçid metal oksidləri səthi ilə rabitə möhkəmliyinin seçilməsi əsaslandırılmışdır. Aktivlik sırası qurulmuşdur. Dərin kükürdsüzləşmiş maye məhsulların əmələ gəlməsinə səbəb olan modifikatorlar tövsiyyə olunmuşdur.

**Dördüncü fəsil**də kompleks fiziki-kimyəvi tədqiqat üsulları ilə alınmış nəticələr təsvir edilmişdir: rentgenfaza, termiki, dispers analiz, skanlayıcı elektron mikroskopiya. Katalizator səthinin turşu-əsassı mərkəzlərinin təbiəti, ümumi aktivlikdə onların payı müzakirə edilmişdir. Katalitik oksikrekinq şəraitində karbohidrogenlərin mümkün çevrilmə yolları nəzərdən keçirilmişdir.

**Beşinci fəsil**də VQ-nun katalitik oksikrekinqinin kinetik və aktivləşdirici parametrlərinin hesablanması göstərilmişdir.

Dissertasiya işinin yekununda nəticələr, istifadə olunan ədəbiyyat siyahısı və əlavələr göstərilmişdir.

## **İŞİN ƏSAS MƏZMUNU**

### **1. TƏDQİQAT OBYEKTƏLƏRİ**

İşin qarşıya qoyulan məqsədinə uyğun olaraq tədqiqat obyektini kimi H.Əliyev adına NEZ-nun EÜDS-AVQ-6 atmosfer-vakuum qurğusunun vakuum blokundan alınmış VQ (q.b.270-q.s.500°C) seçilmişdir. Katalitik krekinq qurğusunun nisbətən daha tipik xammalı kimi VQ-nun fiziki-kimyəvi xassələri TY 38.1011304-2004 ПС 10-2015 uyğun olmuşdur. VQ-nun oksikrekinqi prosesi 13 katalitik sistemin iştirakı ilə aparılmışdır: sənaye krekinq katalizatoru OMNİKAT (“Grace” şirkətinin istehsalı olan) və onun 12 modifikasiya edilmiş analoqları. Modifikator kimi 10 keçid metalların oksidlərindən istifadə olunmuşdur: IV dövrün 7 *d*-elementi: mis (Cu), titan (Ti), vanadium (V), xrom (Cr), dəmir (Fe), kobalt (Co) və nikel (Ni); V dövrün 2 *d*-elementi: kadmium (Cd) və molibden (Mo); VI dövrün 1 *d*-elementi: volfram (W). Formal olaraq dolmuş *d*-örtüyü ilə qeyri-keçid metalı hesab edilən kadmiumun (Cd) seçilməsi empirik mülahizələrə əsaslanmışdır. Modifikasiya edilmiş nümunələr nəmlik tutumuna görə hodpruma üsulu ilə (STK-a nisbətən 2% miqdarında, molibdend – 2% və 10%) və biri – quru mexaniki qarışdırma (xrom) üsulu ilə alınmışdır.

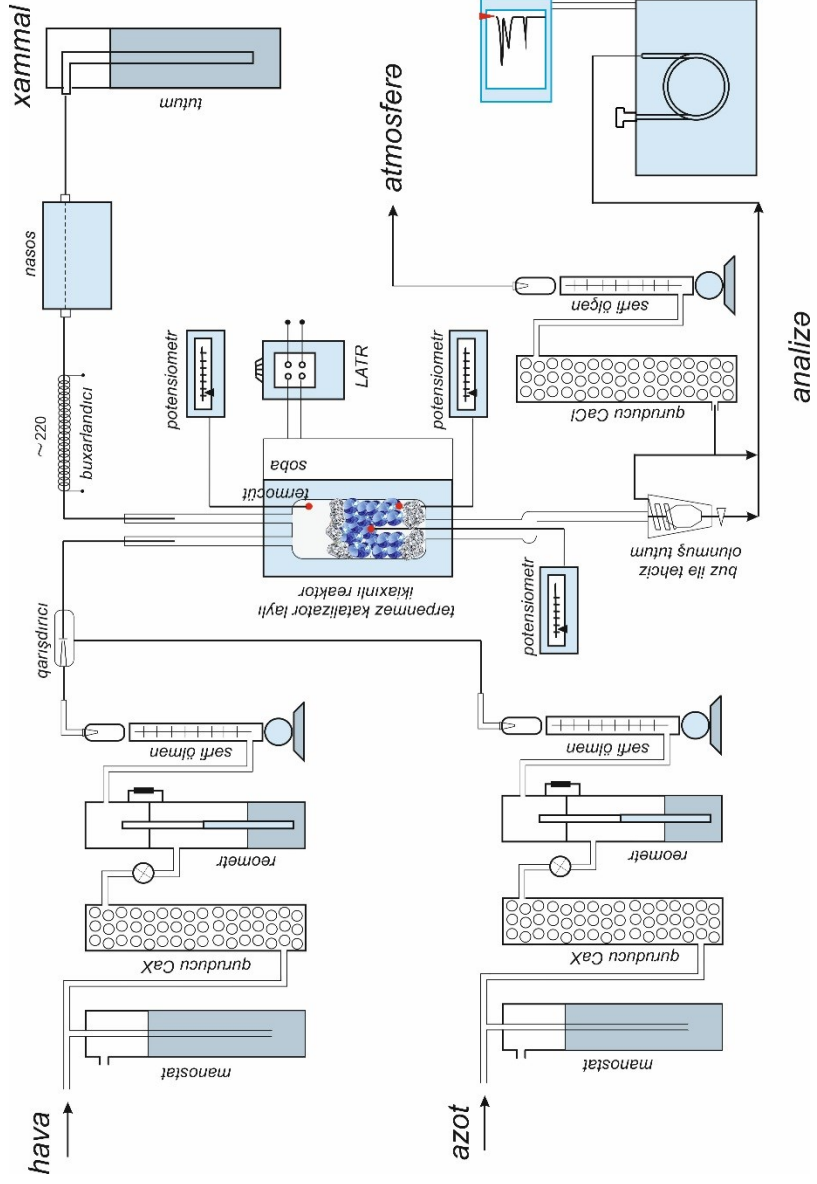
## 2. KATALİTİK OKSİKREKİNQ PROSESİNİN METODOLOGİYASI

VQ-nun katalitik oksikrekinqi prosesinin işlənilib hazırlanması iki məsələnin həllinə yönəlmişdir – prosesin metodologiyasının müəyyən edilməsi və yüksək selektiv katalizatorun seçilməsinin fiziki-kimyəvi əsaslarının yaradılması. Birinci məsələ üzərində işləmə zamanı ağır neft fraksiyalarının parsial oksidləşməsinin təhlükəsiz həyata keçirilməsinin təmin edilməsi zərurətindən irəli gəlir ki, buna da aşağıdakı amillər mühüm təsir göstərir: xammalın karbohidrogen və fraksiya tərkibi; oksigenin və fleqmatizatorun qatılığı; reaksiya mühitinin tərtib edilməsinin xüsusiyyətləri və s.

VQ və hava qarışığının partlama qabiliyyətinin qatılıq hədlərinin hesabat  $\varphi_{\text{H}}^{\text{CM}} = 0.25\%$ ,  $\varphi_{\text{B}}^{\text{CM}} = 29.8\%$  nəticələri göstərmişdir ki, VQ-nun hava ilə qarışığına əlavə edilən fleqmatizatorun ən aşağı qatılığı 36.2% (həcm) təşkil edir, bu miqdarda qarışıq xammal və oksidləşdiricinin istənilən nisbətində alovun yayılması üçün yararlı olmur.

Belə partlayışın meydana gəlməsi həmçinin qabın ölçüsüz radiusundan  $\xi$  (reaktorun radiusunun uzunluğuna nisbətində bərabər olan fəza koordinatı) asılıdır, bu da silindrik formalı qablar üçün 1-ə bərabərdir. Aparılan bütün təcrübələr şəraitində  $\xi = 0,7$  təşkil etmişdir [22,39]. Oksikrekinq prosesi gedində tərpənməz katalizator təbəqəsi ilə axın tipli qurğudan istifadə olunmuşdur, qurğunun sxemi şəkil 1-də göstərilmişdir.

Tədqiqatlar atmosfer təzyiqində, 450, 500 və 550°C temperaturda, katalizatorun həcmi – 5 sm<sup>3</sup>, dənələrin ölçüsü 1-2 mm, kontakt müddəti (1.2-2 s), prosesin aparılma müddəti (300-2700 s), həmçinin VQ-nun oksidləşmə dərəcəsi (0.5-2.0%) hədlərində dəyişdirilməklə aparılmışdır. Alınmış katalizat məhsullar – məqsədli fraksiyalar və çevrilməmiş xammal qarışığı hesab edilir. Onun mürəkkəb karbohidrogen xarakterini nəzərə alaraq, o, sənayedə qəbul edilmiş göstəricilərə uyğun olaraq onların qaynama başlanğıcı və sonu temperatur intervallarına əsasən dörd şərti fraksiyalara ayrılmışdır: benzin və ya I fraksiya – q.b.-195(200)°C; dizel və ya II fraksiya – 195(200)-300°C; ağır qazoyl və ya III fraksiya – 300- 420°C və qalıq



**Şəkil 1. Vakuum qazoyunun katalitik oksidrekinqi qurğusunun sxemi**

və ya IV fraksiya – 420°C-dən yuxarı. Son 2 fraksiya ilkin VQ ilə uyğunluğu səbəbindən çevrilməmiş xammal hesab edilir.

Karbohidrogen xammalı və məhsullar üçün bütün əsas fiziki və fiziki-kimyəvi xassələr müəyyən edilmişdir: sıxlıq (DÜİST 3900); şərti özlülük (DÜİST 6258); kinematik özlülük (DÜİST 33-2000); fraksiya tərkibi (APHC-9; DÜİST 2177-99); koklaşma qabiliyyəti (DÜİST 19932-99); qapalı tigeldə alışma temperaturu (DÜİST 6356-75). Oksikrekinq şəraitində VQ-nun konversiyası benzin fraksiyası, yüngül qazoyl, karbohidrogen qazı və koksunun ümumi çıxımı kimi hesablanmışdır. Aktivlik ölçüsü kimi şəffaf fraksiyalar və karbohidrogen qazlarının ümumi çıxımı qəbul edilmişdir [7,8,26,34,49,53].

Katalizator nümunələrinin tədqiqatları aşağıdakı üsullarla həyata keçirilmişdir: faza tərkibinin RIGAKU SC-70 rentgen difraktoqramında müəyyən edilməsi; SEM təsvirlər JEOL JSM-6610 LV cihazında alınmışdır; element analizi dəlilləri EDX-analizatorunun (EDS, Genesis 4000, Si(Li) detektorunun istifadə olunması ilə) vasitəsilə alınmışdır; nümunələrin termiki analizi NETZSCH STA 409 PC/PG cihazında (hava mühitində qızdırılma sürəti 10°C/dəq; korund tigellər; temperatur intervalı 20-1000 °C) aparılmışdır. Karbohidrogenlərin miqdarı analizi yüksək effektivli Agilent 5975 kütlə-selektiv detektoru ilə təchiz edilmiş Agilent 6890N qaz xromatoqrafından ibarət olan kompleksdə həyata keçirilmişdir. N-alkanların miqdarının analizi üçün Agilent Technologies (ABŞ) şirkətinin alovlu-ionlaşdırıcı detektoru olan qaz xromatoqrafından ГХ-ПИД 6890 istifadə olunmuşdur.

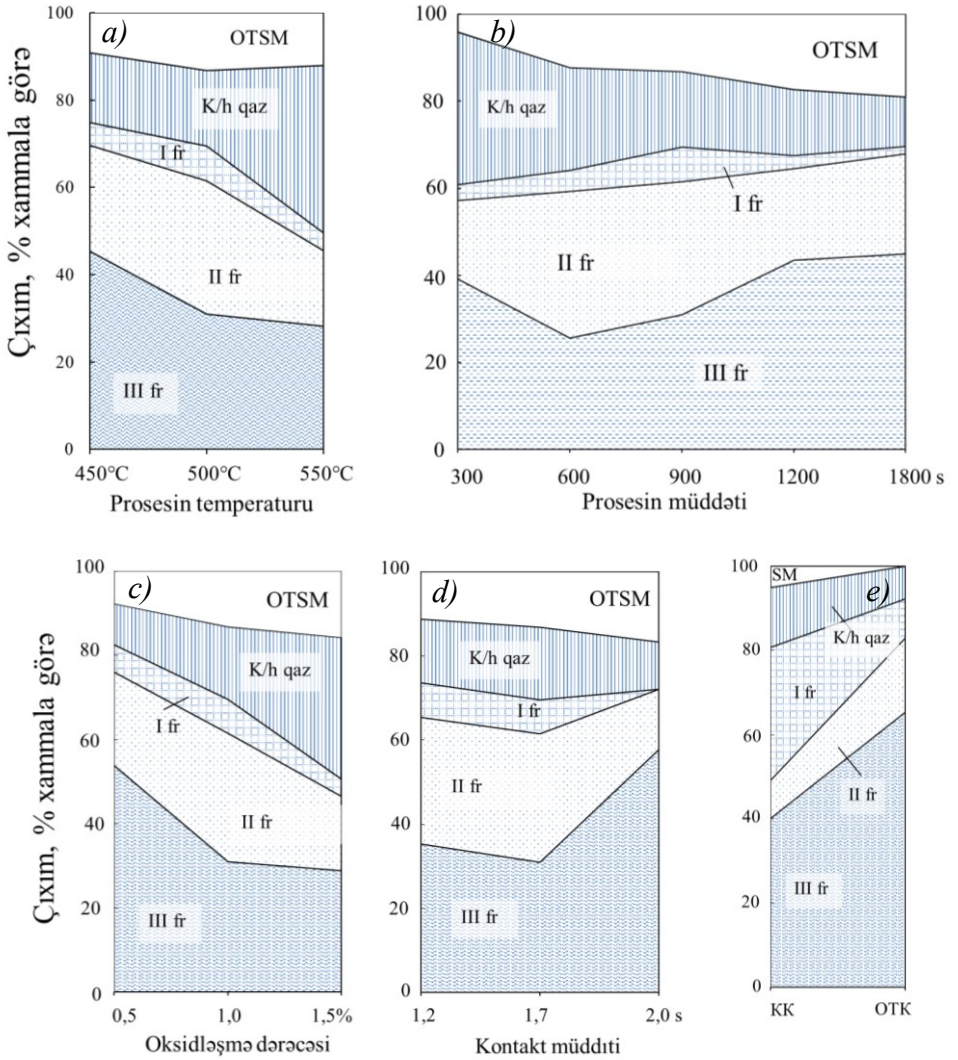
Buten-1-in izomerləşməsi axın tipli laboratoriya qurğusunda həyata keçirilmişdir. Şərait: tərپənməz katalizator təbəqəsi; temperatur 300°C; təzyiq atmosfer. Buten-1 əvvəlcədən 0.05% KOH ilə işlənmiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzərində n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH-ın dehidratlaşması qurğusundan götürülmüşdür. Buten-1 240 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətlə verilmişdir. Butenlərin izomer tərkibi istilikkeçirilik detektoru ilə təchiz edilmiş «CHROM-5» xromatoqrafında xromatoqrafik üsulu ilə müəyyən edilmişdir. Uzunluğu 3 m olan kalonkadan istifadə edilmişdir (15% vazlin yağı ilə modifikasiya edilmiş İNZ-600) [18,27,32].

### 3. STK İŞTİRAKI İLƏ VAKUUM QAZOYLUNUN OKSİKREKİNQİ

STK iştirakı ilə VQ-nun oksikrekinqı göstəricilərinə prosesin parametrlərinin təsirinin tədqiqatları gedişində temperaturun, prosesin aparılma müddətinin, xammalın oksidləşmə dərəcəsinin və kontakt müddətinin təsiri öyrənilmişdir (şəkil 2). Çevrilmə dərəcəsi temperatura simbat artır və 550°C-də oksikrekinq şəraitində maksimal qiymətə – 71.8% çatır [7,8,26,34,49,50,53]. Karbohidrogen qazlarının yüksək çıxımına bu göstərici əsas töhfə verir ki, bu da onu göstərir ki, yüksəktemperaturlu rejim həm ilkin, həm də ikinci dərəcəli kimyəvi reaksiyaların sürətinin yüksəlməsinə eyni cür səbəb olur. 550°C-də oksikrekinq prosesinin xarakterik xüsusiyyətləri həmçinin OSM-nın miqdarının azalması hesab edilir. Şəffaf fraksiyaların maksimal miqdarı 500°C-də müşahidə edilmişdir və 38.57% (həcm) təşkil etmişdir. Həmin şəraitlərdə karbohidrogen qazlarının çıxımı 17.3% (həcm)-ə çatmışdır.

Karbohidrogen qazlarının ən yüksək miqdarı (35.1% həcm) prosesin başlanğıcından 300 san sonra, məqsədli şəffaf məhsulların ümumi çıxımı – 600 san-dən sonra (38.5% həcm), II fraksiyanın isə – 900 san-də (35.6% həcm) qeydə alınmışdır. Oksikrekinq prosesinin aparılma müddətinin 900 saniyədən yuxarı yüksəlməsi zamanı konversiyanın qeydə alınan azalması ehtimala görə həmin şəraitlərdə katalitik aktiv mərkəzlərin OSM-nın artan miqdarı ilə bloklanması ilə əlaqədardır.

Əlavə edilən oksigenin miqdarının təsirinin tədqiqatları gedişində onun birmənalı müsbət rolu qeydə alınmışdır ki, bu da onun reaksiya mühitinə əlavə edilməsi reaksiya məhsullarının çıxımının additiv dəyişməsinə gətirib çıxarır: karbohidrogen qazlarının miqdarı katalitik krekinq zamanı 14.1% (həcm)-dən 2% OKK zamanı 38.5% (həcm)-ə qədər yüksəlir; II fraksiyanın çıxımı 9%-dən 1% oksikrekinq zamanı 33.7% (həcm)-ə qədər artmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, aşağı qatılıqda oksigenin iştirakı (1% OKK) məqsədli maye fraksiyaların əmələ gəlməsinə səbəb olur, halbuki 2%-ə qədər oksikrekinqin yüksəlməsi isə qazvari məhsulların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu



**Şəkil 2. Texnoloji parametrlərin oksikrekinq prosesinin məhsullarının çıxımına təsiri:** *a* – 900 s. müddəti, ok.dərəcəsi – 1%, kontakt müddəti 1.7 s.; *b* – temperatur 500°C, oks.dərəcəsi – 1%, kontakt müddəti – 1.7 s.; *c* – temperatur 500°C, müddət – 900 s., kontakt müddəti – 1.7 s.; *d* - 900 s. müddəti, ok.dərəcəsi – 1%, temperatur 500°C; *e* - temperatur 500°C, müddət – 900 s., kontakt müddəti – 1.7 s. ok.dərəcəsi – 1%.



zaman I və II fraksiyaların çıxımının artması III fraksiyaların miqdarının azalması ilə müşayət olunur. Sonuncunun çıxımı oksidləşmə dərəcəsiindən əks asılılıqda yerləşir. Bu zaman əgər karbohidrogen qazları və OSM-nın miqdarı praktiki olaraq eksponensial artırsa, onda I və II fraksiyalar üçün o, 1% oksidləşmə dərəcəsiində maksimumdan keçir. 1% oksikrekinq zamanı şəffaf fraksiyaların ümumi çıxımı 38.6% təşkil edir ki, bu da ənənəvi KK-in göstəricilərindən cüzi geri qalaraq OTK-in uyğun 15.6% göstəricisini ötüb keçir.

Kontakt müddətinin 1.2-1.7 san intervalında dəyişdirilməsi VQ-nun çevrilmə dərəcəsinə və onun çevrilmə məhsullarının paylanmasına əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Əgər 1.2 və 1.7 san kontakt müddətində şəffaf fraksiyaların çıxımı praktiki olaraq eyni səviyyədə 53-55% (həcm) olarsa, onda kontakt müddətinin sonradan 2 san-yə qədər artırılması OSM-nın qanunauyğun artması (16.1%) fonunda onun 26%-ə qədər kəskin azalması ilə müşayət olunur. Bu, çevrilmə dərəcəsinin azalması (69.1-dən 40.8% (həcm)-ə qədər) ilə əlaqədardır. Bu şəraitlərdə şəffaf fraksiyaların və qazın ümumi çıxımının nisbətən daha kəskin azalması müşahidə olunur, bu zaman I fraksiya ümumiyyətlə əmələ gəlmir, II fraksiyalar və karbohidrogen qazlarının çıxımı isə iki dəfədən daha çox azalır. Həmçinin IV fraksiyanın əmələ gəlməsi qeydə alınmışdır ki, bu da yalnız 2 şəraitdə tədqiqatlar gedişində aşkar edilmişdir: tədqiq edilənlərdən ən aşağı oksidləşmə dərəcəsiində (0.5% OKK; 13.0% (həcm)) və maksimal yüksək kontakt müddətində (2 san; 2.9% (həcm)). Bu dəlillər OSM-nın maksimal yüksək miqdarı (16.1% küt.) fonunda alınmışdır.

Beləliklə, STK-in iştirakı ilə VQ-nun oksikrekinqi prosesinin şəraitinin məhsulların çıxımına təsirinin tədqiqatları nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, temperatur və oksidləşmə dərəcəsi xammalın çevrilmə dərəcəsinə və reaksiya məhsullarının çıxımına simbat təsir göstərir, halbuki kontakt müddəti – antibat təsir göstərir [7,8,26,34,49,53,65].

VQ-nun oksikrekinqi prosesində katalizatorun və oksidləşdirici mühitin rolunu oxşar xammaldan, temperaturdan (500°C), kontakt müddətindən (1.7 san, OTK istisna olmaqla) və prosesin aparılma müddətindən istifadə olunma şəraitində yuxarıda alınmış miqdar

göstəricilərinin ənənəvi KK və OTK dəlilləri ilə müqayisə edərək izləmək olar. Belə ki, reaksiya mühitinə oksigenin əlavə edilməsi aşağıdakılara imkan verir (ənənəvi KK-ə nisbətən):

- xammalın konversiyasını 61.3-dən 69.4% (həcm)-ə qədər yüksəltməyə;
- karbohidrogen qazlarının çıxımını 14.1-dən 17.3% (həcm)-ə qədər yüksəltməyə;
- II fraksiyaların çıxımını 9-dan 30.6% (həcm)-ə qədər yüksəltməyə.

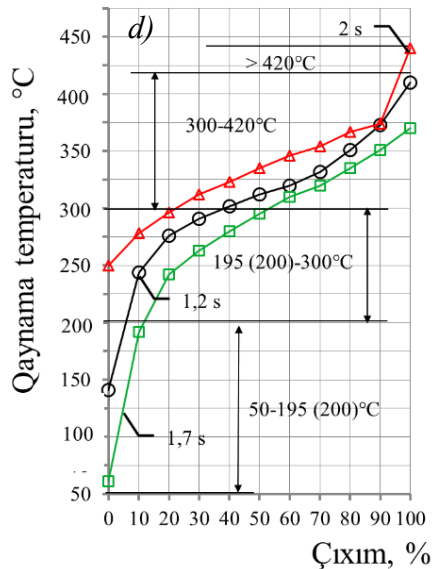
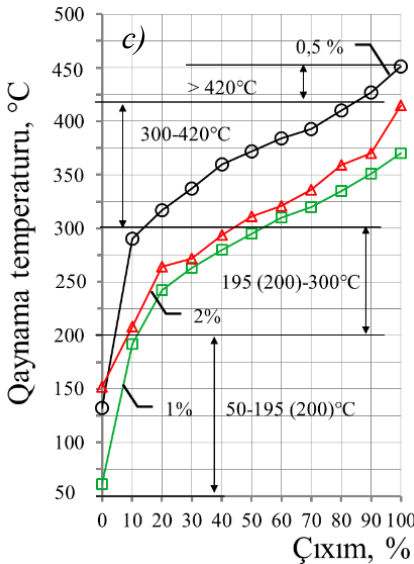
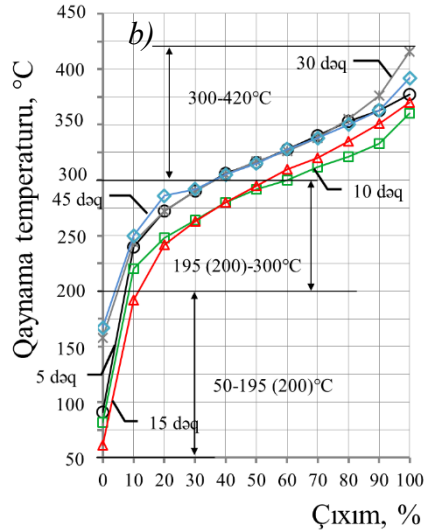
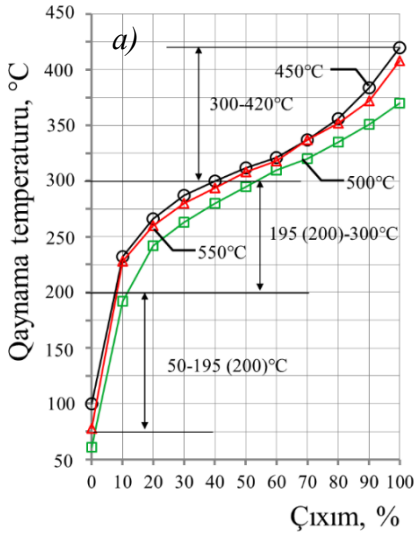
Katalizator iştirakı olmadan (OTK) prosesin aparılması oksikrekinqə nisbətən aşağıdakılar ilə müşayiət olunur:

- karbohidrogen qazlarının aşağı çıxımı ilə (OTK zamanı 6.7% və oksikrekinq zamanı 17.3%);
- şəffaf fraksiyaların ümumi aşağı çıxımı ilə (OTK zamanı 23% və oksikrekinq zamanı 38%);
- I fraksiyanın eyni çıxımı ilə.

Ümumilikdə, qeyd etmək lazımdır ki, oksigenin iştirakı I fraksiyaya nisbətən II fraksiyanın yüksək miqdarının əmələ gəlməsinə əlverişli şərait yaradır. Bu, həm OTK üçün, həm də OKK üçün doğrudur.

VQ-nun oksikrekinqinin maye katalizatının keyfiyyət tərkibinin qiymətləndirilməsi üçün HQT ayrıləri qurulmuşdur (şəkil 3). Ən aşağı qaynama başlanğıcı və qaynama sonu temperaturları 500°C-də, 900 san müddətində, 1% oksidləşmə dərəcəsinə, 1.7 san kontakt müddətində alınmış maye məhsullar üçün xarakterikdir və uyğun olaraq, 61 və 370°C təşkil edir. Ən ağır fraksiya tərkibi 500°C-də, 900 san müddətində, lakin 2% oksidləşmə dərəcəsinə və 1.7 san kontakt müddətində alınmış nümunədə qeydə alınmışdır: q.b. – 150°C, q.s. – 418°C. Bu fərqləri nəzərə alaraq, oksikrekinq prosesinin aparılmasının müxtəlif texnoloji şəraitlərində alınmış fraksiyalar əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənən karbohidrogen tərkibinə malikdir.

Sonradan I və II fraksiyalar yüngül (başlıq) ( $t_{10}$ ), orta ( $t_{50}$ ) və quyruq hissəni ( $t_{90}$ ) müəyyən edən üç sahəyə bölünmüşdür. II fraksiyaların xarakteristikaları üçün yalnız iki sahə, məhz  $t_{50}$  və  $t_{90}$  nəzərdən keçirilmişdir.

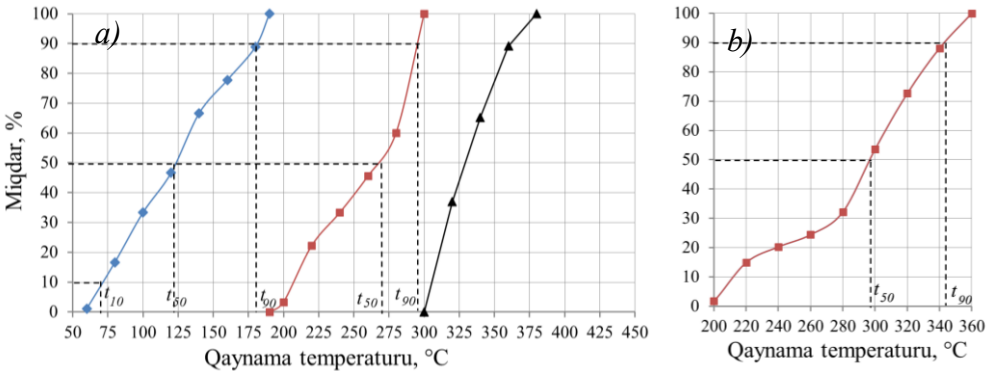


**Şəkil 3. Maye katalizatın fraksiya tərkibinin prosesin parametrlərindən**

**asılılığı:** *a* – müddət 900 s., oks.dərəcəsi – 1%, kontakt müddəti – 1.7 s.; *b* – temperatur 500°C, oks.dərəcəsi – 1%, kontakt müddəti 1.7 s.; *c* – temperatur – 500°C, müddət – 900 s, kontakt müddəti – 1.7 s.; *d* – temperatur 500°C, müddət 900 s., oks.dərəcəsi – 1%.

Həmin dar fraksiyaların öyrənilməsi mümkün çeşidlərin və məhsulların keyfiyyətinin qiymətləndirilməsi məqsədilə aparılmışdır. Bütün qrafiklər artan əyrilər şəklinə malikdir (şəkil 4). Alınmış dəlillər ətraf havanın minimal temperaturunu müəyyən etməyə imkan vermişdir ki, bu zaman içərisində buxar tıxaclarının əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün hələ soyuq mühərriki işə salmaq ( $t_e$ ), həmçinin icazə verilən ətraf mühitin temperaturu ( $t_{n.n}$ ) hələ də mümkündür. Bu nəticəyə gəlinmişdir ki, qış dövründə mühərrikin nisbətən daha asan işə salınması 500°C temperaturda alınmış oksikrekin qin I fraksiyalarının ( $t_e = -16.5^\circ\text{C}$ ;  $t_{n.n} = 88.0^\circ\text{C}$ ) istifadə olunması zamanı müşahidə olunacaqdır. Bu yanacaq “buxar tıxacları” əmələ gətirmədən və yay dövründə soyuq mühərrikin kifayət qədər etibarlı işləməsinə təmin edir. Təqdim edilmiş dəlillərə, həmçinin maye fraksiyaların fiziki-kimyəvi xassə göstəricilərinə (cədvəl 1) əsasən təsdiq etmək olar ki, VQ-nun 500°C-də, 900 s müddətində, 1% oksidləşmə dərəcəsində, 1.7 san kontakt müddətində katalitik oksikrekin qin prosesinin gedişində alınan I fraksiya əmtəə benzinin baza komponenti kimi istifadə oluna bilər [7,8,26,34,49,53,54,65].

Şəkil 4-ün dəlillər II fraksiyanın 50% ( $t_{50}$ ) və 90% ( $t_{90}$ ) qaynama temperaturlarının qiymətlərinin bir-birinə maksimal yaxınlığını nümayiş etdirir – uyğun olaraq, 273°C və 285°C (şəkil 3, a). Qaynama temperaturu qiymətinin mövcud intervalı dizel yanacağının fraksiya



**Şəkil 4. 500°C temperaturda oksikrekin qin prosesində alınmış I-III (a) və II\* (b) fraksiyalarının qovulma payına görə qaynama temperaturlarının paylanması**

Cədvəl 1

Texnoloji şəraitin vakuum qazoyunun oksikrekinqi məhsullarının keyfiyyət göstəricilərinə təsiri

Təcriba № - si	Oksikrekinq rejimi			Maye oksikrekinq fraksiyaları										IV fr. >420°C	
	Temperatur, °C	Reaksiya müddəti, san	Oksidləşmə dərəcəsi %	Kontakt müddəti, san	I fraksiya (50-195(200)) °C			II fraksiya 195(200)-300°C			III fraksiya 300-420°C				
					15 °C-da sıxlıq, kq/m <sup>3</sup>	Reyda görə doymuş buxar təzyiqi, kPa	Molekul gəcisi	15 °C-da sıxlıq, kq/m <sup>3</sup>	40°C-da kinematik özlülüyü, mm <sup>2</sup> /san	Qapalı təgildə əhşmə temperaturu, °C	15°C-da sıxlıq, kq/m <sup>3</sup>	50°C-da kinematik özlülüyü, mm <sup>2</sup> /san	Koklaşması %	Qapalı təgildə əhşmə temperaturu, °C	
1	450	900	1,0	1,7	788	35	110	850	4,11	59	876	6,88	2,21	112	-
2	500	900	1,0	1,7	773	41	98	840	4,05	66	869	6,80	2,36	106	-
3	550	900	1,0	1,7	780	38	106	842	4,16	57	870	6,81	2,81	108	-
4	500	300	1,0	1,7	777	44	100	837	3,91	52	870	6,79	2,77	107	-
5	500	600	1,0	1,7	775	42	99	839	4,01	55	863	6,62	2,64	104	-
2/	500	900	1,0	1,7	773	41	98	840	4,05	66	869	6,80	2,36	106	-
6	500	1800	1,0	1,7	800	29	121	845	4,24	49	882	7,01	3,02	122	-
7	500	2700	1,0	1,7	811	26	130	851	4,63	50	891	7,09	3,15	134	-
2/	500	900	1,0	1,7	793	32	112	842	4,12	66	890	7,09	3,11	105	923
8	500	900	1,0	1,7	773	41	98	840	4,05	51	869	6,80	2,36	106	-
9	500	900	2,0	1,7	799	30	118	834	3,87	53	871	6,82	2,84	109	-
10	500	900	1,0	1,2	780	32	111	852	4,65	61	865	6,78	2,33	101	-
2/	500	900	1,0	1,7	773	41	98	840	4,05	66	869	6,80	2,36	106	-
11	500	900	1,0	2,0	-	-	-	869	4,98	68	893	7,13	3,24	127	930

tərkibi üçün olan dəlillərə tam uyğun gəlir (DÜİST P 52368-2005 (EH 590:2009)). Əgər nəzərə alsaq ki, qeyd olunan standartda şərti dizel fraksiyasının qaynama sonu  $360^{\circ}\text{C}$  ilə limitləşdirilir, tərəfimizdən isə II fraksiyanın qaynama sonu  $300^{\circ}\text{C}$  səviyyəsində qeyd olunur, onda bu növ yanacaq resurslarının mümkün genişləndirilməsi yolu kimi mövcud fraksiyanın (II\*) standartların icazə verdiyi hədlərə qədər «ağırlaşması» imkanları nəzərdən keçirilir (şəkil 3, b). Bu halda şəffaf neft məhsullarının miqdarı 90%-i ötür ki, bu da ənənəvi katalitik krekinq ilə müqayisədə oksikrekinq prosesinin şübhəsiz rəqabət üstünlüklərini göstərir.

Ümumilikdə, sıxlıq, kinematik özlülük, fraksiya tərkibi kimi kriteriyaları əmtəə dizel yanacağı komponentlərinə uyğun gələn şərti dizel fraksiyasının (II ( $195(200)$ - $300^{\circ}\text{C}$ )) əmələ gəlməsi  $450$ - $550^{\circ}\text{C}$ ,  $300$ - $900$  s, 1% oksidləşmə dərəcəsi, 1.7 s kontakt müddəti oksikrekinq rejimində baş verir. III və IV fraksiyalar qazan yanacağının tərkib hissəsi və ya xammal resursları kimi istifadə oluna bilər [7,8,26,34,49,53,54,65].

### **STK iştirakı ilə vakuüm qazoylunun oksikrekinqinin maye məhsullarının qrup karbohidrogen tərkibi**

Oksikrekinq şəraitində baş verən VQ-nun maye çevrilmə məhsullarının tərkibinə daxil olan qrup karbohidrogenlərin qatılığı göstərir ki, baş verən kompleks reaksiyalar həm ənənəvi KK-dən, həm də OTK-dən fərqlənir (cədvəl 2). Maye oksikrekinq katalizatının qrup karbohidrogen tərkibinə prosesin parametrləri aşağıdakı şəkildə təsir göstərir [38,64,65]:

1. temperatur:  $\text{C}_5$ - $\text{C}_9$  çıxımı OTB olduğu kimidir,  $500^{\circ}\text{C}$ -də maksimumdan keçir, halbuki  $\text{C}_{10+}$  üçün bu temperatur minimumdur; temperatur və doymamış birləşmələrin çıxımı arasında xətti asılılıq müşahidə olunur; temperaturun artması ilə naftenlərin çıxımı müntəzəm azalır; temperaturun yüksəlməsi ümumi ArK-in çıxımının yüksəlməsinə səbəb olur, belə ki, fərdi ArK və ASM üçün xüsusiədir;
2. prosesin aparılma müddəti: prosesin başlanğıcından 900 saniyə müddətində ArK üçün qatılığın nisbətən daha əhəmiyyətli

Oksikrekiq şəraitinin maye katalizatda qrup karbohidrogenlərin qatılıgına təsiri

Təcrübə №-si	Oksikrekiq rejimi	Qatılıq, q/l						
		C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub> alkanlar	C <sub>10+</sub> alkanlar	Naftenlər	Doymamış	KCC	Fərdi ArK	2-6 həlqəli PAK
Temperaturuna təsiri****								
1	450°C	50	627,62	104,35	70	63,091	63	179,059
2	500°C	72	379,651	46	136	118,632	124	168,935
3	550°C	22	642,996	12	169	50,251	101	223,982
Reaksiya müddətinin təsiri, san****								
4	300 san	35	434,74	179	38	71,021	127	181,177
5	600 san	52	586,23	112	112	79,609	96	175,74
2*	900 san	72	379,651	46	96	118,632	124	168,935
6	1800 san	31	555,25	65	218	66,116	218	195,243
7	2700 san	19	769,15	78	148	48,059	253	289,534
Oksidləşmə dərəcəsinin təsiri, %****								
8	0,5%	57	169,852	162	58	100,706	124	185,613
2*	1%	72	379,651	46	96	118,632	124	168,935
9	2%	104	430,815	17	312	125,018	203	129,995
Kontakt müddətinin təsiri, san****								
10	1,2 c	106	589,311	102	204	151,021	108	182,892
2*	1,7 c	72	379,651	46	96	118,632	124	168,935
11	2 c	-	312,312	20	119	41,170	215	194,82
VQ	-	-	542,879	196,215	-	11,402	141,666	256,646
2**	500°C	120,05	643,165	21,87	59,12	12,083	72,46	166,354
2***	500°C	18,31	312,624	126,15	254,26	76,807	98,93	346,584

azalması qeydə alınmışdır ki, bu da ehtimala görə, onunla əlaqədardır ki, onlar alkil qruplarının oksidləşdirici çevrilmələrinə, karbon turşuları qruplarının alınması ilə aromatik halqaların oksidləşdirici açılmasına və ya aromatik halqa hidrogeninin karbonil oksigeninə oksidləşdirici birləşməsin məruz qalır. Məhz bu zaman dövründə OTB-nin qatılığının intensiv yüksəlməsi qeydə alınmışdır; prosesin aparılma müddətinin 900 san-dən yuxarı artması zamanı qrup karbohidrogenlərin yenidən paylanması qeydə alınmışdır – əsasən yüksəkmolekullu doymamış və ArK-in qatılığı yüksəlmişdir ki, bu da kondensləşmə, birləşmə reaksiyalarının baş verməsini göstərir, bu reaksiyalar zamanı əmələ gələn məhsullar sıxlaşma reaksiyalarına daxil olurlar; bu dəlillər prosesin aparılma müddətinin artması ilə OSM-nin miqdarının artması barədə əvvəldə göstərilmiş nəticələr (şəkil 2) ilə üst-üstə düşür;

3. maye oksikrekinq katalizatının keyfiyyətcə qrup tərkibinin dəyişmə dərinliyi həmçinin oksidləşmə dərəcəsindən asılıdır. Aşağı oksidləşmə 0.5% dərəcəsində uzun yan zəncirli ArK və yüksəkmolekullu alkanlar nisbətən daha intensiv çevrilməyə məruz qalırlar; oksidləşmə dərəcəsinin 1%-ə qədər yüksəlməsi ilə OTB-nin qatılığı maksimumdan keçərək yüksəlir;
4. kontakt müddətindən asılı olaraq aşağıdakı qanunauyğunlu müşahidə olunur: aşağı kontakt müddəti yüksəkmolekullu parafin və naftenlərin qatılığının azalmasına və aromatik karbohidrogenlərin yüksəlməsinə səbəb olur; 1.2-dən 1.7 san-yə qədər intervalda kontakt müddətində OTB-yə görə selektivlik artır, sonradan 2 san-yə qədər yüksəlməsi zamanı – kəskin düşür. Doymamış birləşmələrin maksimal qatılığı yüksək temperatur və yüksək oksidləşmə dərəcəsi şəraitlərində qeydə alınmışdır.



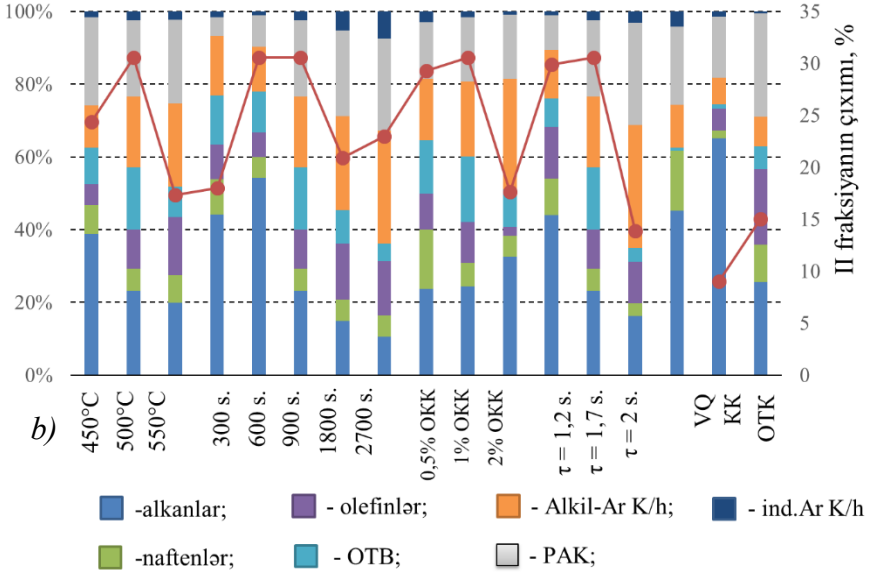
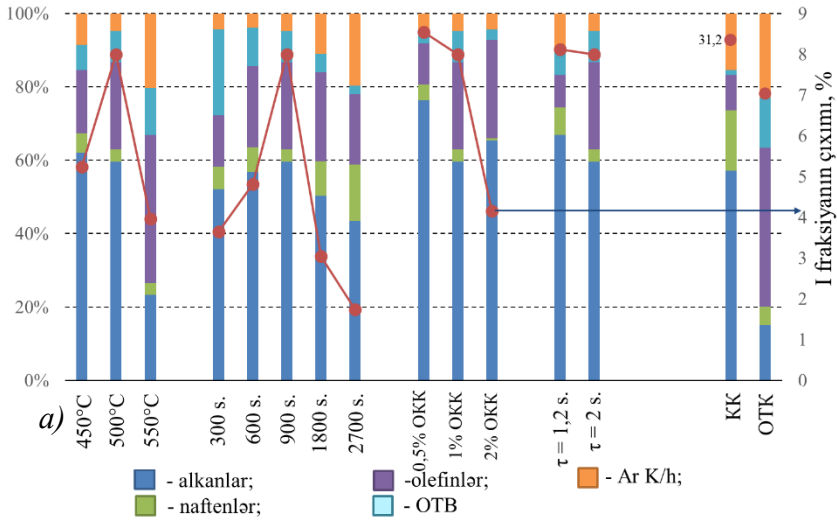
## **Vakuum qazoylunun katalitik oksikrekinqinin I və II fraksiyalarında qrup karbohidrogenlərin paylanma xarakteri**

I və II fraksiyalarda müxtəlif qrup karbohidrogenlərin nisbi paylanması üzrə dəlillər şəkil 5-də göstərilmişdir. I fraksiya üçün alınmış nəticələr onu göstərir ki, mülayim temperatur rejimi və orta kontakt müddəti KK ilə oxşar qrup karbohidrogenlərin paylanmasını almağa imkan verir, halbuki, yüksək temperatur rejimi – OTK ilə. II fraksiya zamanı OKK prosesinin 900 s müddəti tərkibinə görə KK-ya yaxın məhsulun əmələ gəlməsinə, yüksək temperatur rejimi və aşağı oksidləşmə dərəcəsi isə – OTK-ya yaxın məhsulun əmələ gəlməsinə səbəb olur. Ümumi şəkildə bu o deməkdir ki, ənənəvi KK-da olduğu kimi eyni amilləri – temperatur və kontakt müddətini dəyişdirərək biz çıxışda I fraksiyanın xassələrinin dəyişməsinə alırıq ki, bu da KK-nın I fraksiyası üçün eyni olacaqdır, oksidləşdirici proseslərin əsas amilləri hesab edilən temperatur və oksidləşmə dərəcəsinə dəyişərək II fraksiyaların tərkibini dəyişirik, bu da öz tərkibinə görə uyğun OTK-ya yaxındır [38,64,65].

### **VQ-nun katalitik oksikrekinqinin maye məhsullarında oksigentərkibli birləşmələr**

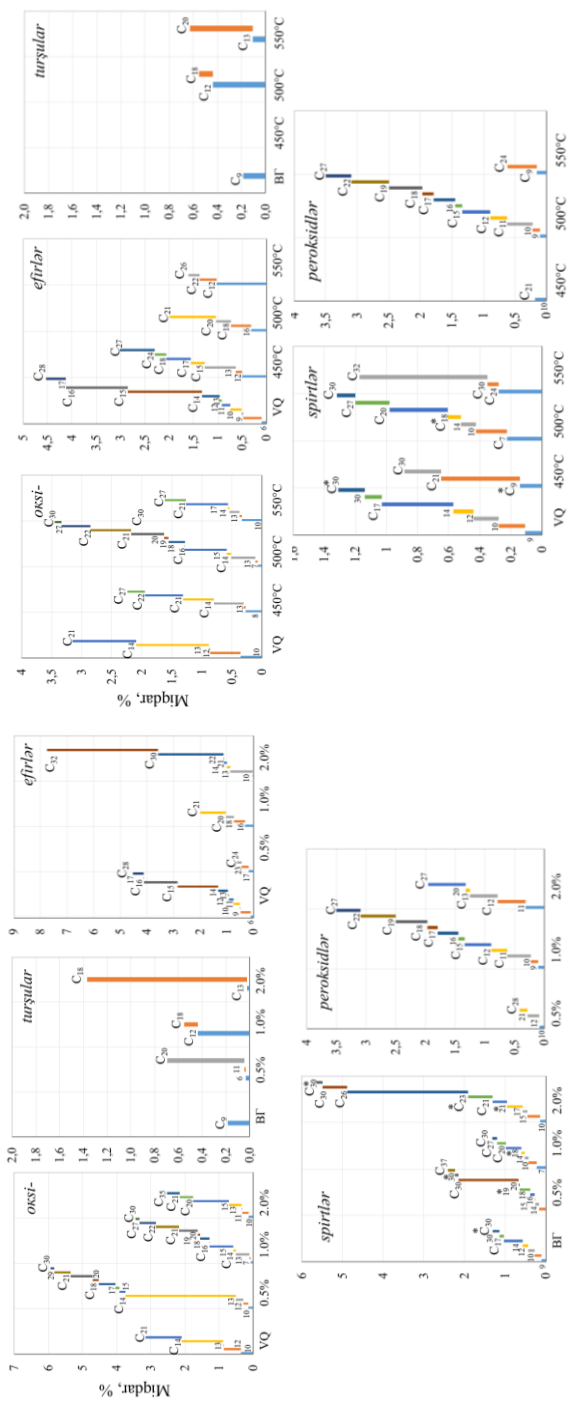
Oksikrekinq prosesi natamam oksidləşmə məhsullarına görə yüksək selektivlik ilə müşayiət olunurlar – OTB-nin ümumi çıxımı ayrı-ayrı hallarda 19.3% (həcm)-ə çatır. Onların içərisində həm turş, həm də neytral məhsullar var. Prosesin aparılması parametrlərindən asılı olaraq STK iştirakı ilə alınmış VQ-nun oksikrekinqi məhsullarında OTB-nin əmələ gəlməsi və paylanması xüsusiyyətlərinin öyrənilməsi zamanı (şəkil 6,7) müəyyən edilmişdir ki [64,65]:

- oksikrekinq prosesinin aşağı temperaturu yüksəkmolekullu efiirlərin ( $C_{27}$ -yə qədər) alınması üçün əlverişli hesab edilir, belə ki, digər qrup yüksəkmolekullu birləşmələr üçün daha yüksək temperaturlarda əmələ gəlir. Molekul çəkisi  $C_{20}$  olan yüksəkmolekullu turşular və molekul çəkisi  $C_{32}$  olan spirtlər yüksək temperatur şəraitlərində əmələ gəlir. Peroksidlər və



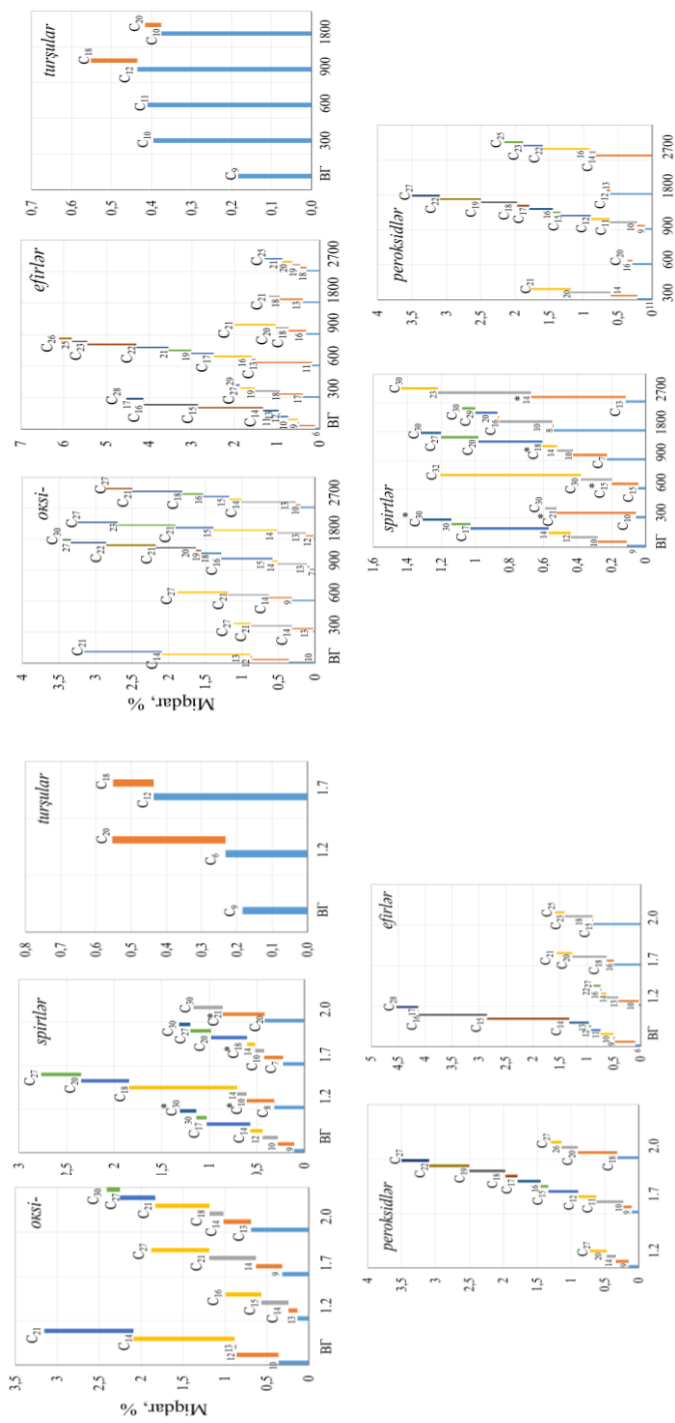
**Şəkil 5. Prosesin şəraitindən asılı olaraq I (a) və II (b) oksikrekinq fraksiyalarının tərkibində qrup karbohidrogenlərin paylanması.**

Qeyd: nümunələrin işarələnməsi cədvəl 2- də göstərilmiş təcrübələrin nömrələrinə uyğun şəkildə qəbul edilmişdir; əlavə ordinat oxu üzrə fraksiyaların çıxımının qiyməti göstərilmişdir (əyri xətt).



**Şəkil 6. C<sub>10+</sub> oksikrekinçi katalizatunda oksidləşmə dərəcəsinin (a) və temperaturun (b) OTB-nin paylanmasına təsiri**

Prosesin şəraiti: müddət 900 san; temperatur 500°C; kontakt müddəti 1.7 san.



**Şəkil 7. C<sub>10</sub>+ oksikrekinqi katalizatında kontakt müddətinin (a) və oksikrekinq prosesinin aparılma müddətinin (b) OTB-nin paylanmasına təsiri**

Prosesin şəraiti: müddət 900 san; temperatur 500°C; kontakt müddəti 1.7 san.

- oksobirləşmələr aralıq vəziyyəti tutur, bu zaman nisbətən yüksəkmolekullu və bu qrupun geniş sırası ilə təmsil olunmuş birləşmələrin əmələ gəlməsi mülayim temperatur rejiminin payına düşür;
- reaksiya mühitində oksigenin miqdarının yüksəlməsi ilə daha yüksəkmolekullu efirlərin və oksobirləşmələrin (tsiklik ketonlar) sayə artır, halbuki turşular və spirtlərin sayı isə, əksinə, alçaqmolekulluya nisbətən azalır;
- aşağı kontakt müddətində (1.2 s) oksikrekinq prosesində əsasən yüksəkmolekullu efirlər (C<sub>27</sub>) və turşular (C<sub>20</sub>) əmələ gəlir. Efirlər və turşulardan fərqli olaraq, yüksəkmolekullu oksobirləşmələr (C<sub>30</sub>) ən yüksək kontakt müddətində əmələ gəlirlər. Peroksidlər və spirtlər aralıq yeri tuturlar. Kontakt müddətinin 1.7 san-yə qədər yüksəlməsi zamanı turşuların miqdarı dəyişməz qalsa da – iki (C<sub>12</sub> və C<sub>18</sub>), lakin onlar arasında paylanma diametral əks istiqamətdə dəyişir: alçaqmolekullular üstünlük təşkil etməyə başlayır;
- maksimal miqdarda efirlərin əmələ gəlməsi üçün 600 san, digər başqaları üçün 900 san nisbətən daha münasib hesab edilir.

### **VQ-nun oksikrekinq məhsullarında ArK-in paylanması**

Katalizatlarda ArK-in paylanmasını (cədvəl 3) nəzərdən keçirərək, mono-, bi- və politsiklik strukturlar ilə təmsil olunmuş onların nisbətən yüksək miqdarı (KK-də 17.84% (həcm)-ə nisbətən 24.6-dan 59.6% (həcm)-ə qədər) diqəti cəlb edir. ArK-in nisbətən daha yüksək miqdarı maksimal temperatur, oksikrekinq müddəti və kontakt müddəti şəraitində alınmış nümunələr üçün xarakterikdir. Həmin parametrlərdən fərqli olaraq, oksidləşmə dərəcəsi mövcud göstəriciyə o qədər də əhəmiyyətli təsir göstərmir. Demək olar ki, bütün oksikrekinq nümunələrində politsiklik arenlər üstünlük təşkil edir. Poli-ArK-in ümumi miqdarının mono-ArK-lərə nisbətinin nisbətən aşağı miqdarı qiymətləri izomerləşmə, hidrogen mübadiləsi, aromatik karbohidrogenlərin yenidən alkülləşməsi və tsiklləşmə reaksiyalarının intensiv baş verməsini dolayı yolla sübut edir [38,64,65].

## Oksikrekinq prosesinin texnoloji parametrlərinin qrup AK-in xarakterinə təsiri

Addları	VQ	Katalizatda miqdarı, % (həcm)												°KOTK	°KK
		1Oksidləşmə dərəcəsi, %		2Temperatur, °C		3Reaksiya müddəti, san				4Kontakt müddəti, san					
		0,5	1,0	2,0	450	*	550	300	600	*	1800	2700	1,2		
Aromatik karbohidrogenlər, o cümlədən	35,70	30,89	27,44	27,85	24,58		35,69	36,12	28,12	45,14	59,58	30,05	42,34	46,03	17,84
mono-ArK (alkilbenzollar, indanlar və tetralinlər)	11,26	11,50	11,06	16,63	6,17		10,78	14,49	9,61	21,71	25,05	21,19	10,82	10,05	5,13
fərdi PAK	4,03	2,19	1,30	0,57	0,88		0,99	0,96	0,92	3,98	5,88	1,94	0,92	0,78	0,94
2-6 həlqəli alkil-PAK	20,40	17,21	15,07	10,65	17,53		23,91	20,67	17,59	19,45	28,66	19,20	18,32	35,20	11,77
ŞPAK/mono-	2,17	1,69	1,48	0,67	2,99		2,31	1,49	1,93	1,08	1,38	0,99	1,78	3,58	2,48

1 prosesin şəraiti: reaksiya müddəti 900 san; temperatur 500°C; kontakt müddəti 1,7 san.

2 prosesin şəraiti: reaksiya müddəti 900 san; oksidləşmə dərəcəsi 1%; kontakt müddəti 1,7 san.

3 prosesin şəraiti: temperatur 500°C; oksidləşmə dərəcəsi 1%; kontakt müddəti 1,7 san.

4 prosesin şəraiti: reaksiya müddəti 900 san; temperatur 500°C; oksidləşmə dərəcəsi 1%.

5 termiki oksidləşdirici krekinq, prosesin şəraiti: reaksiya müddəti 900 san; temperatur 500°C; oksidləşmə dərəcəsi 1%.

6 ənənəvi katalitik krekinq, prosesin şəraiti: reaksiya müddəti 900 san; temperatur 500°C; kontakt müddəti 1,7 san.

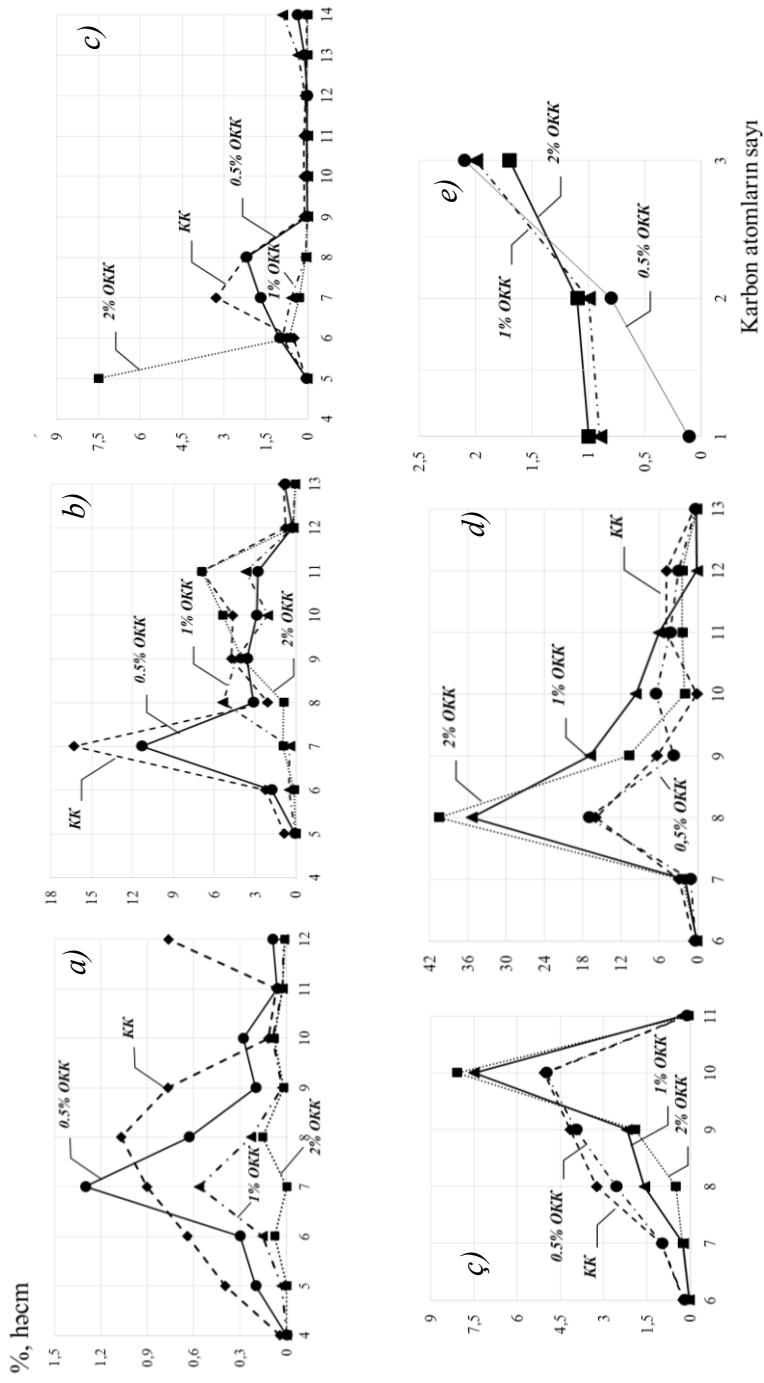
\* təcrübənin şəraiti: reaksiya müddəti 900 san; temperatur 500°C; kontakt müddəti 1,7 san; oksidləşmə dərəcəsi 1%.

## VQ-nun katalitik oksikrekinin q.b.-200°C fraksiyasının karbohidrogen tərkibinin xüsusiyyətləri

Parsial oksidləşmə prosesinin əsas parametri oksidləşdiricinin miqdarı hesab edilir. Bu səbəbdən q.b.-200°C fraksiyasının xarakteristikalarının öyrənilməsi üçün tərəfimizdən 0.5, 1 və 2% oksikrekin q zamanı alınmış katalizatlardan istifadə olunmuşdur və ənənəvi KK-ın benzin fraksiyaları ilə onların müqayisəsi aparılmışdır. Şəkil 8-də müxtəlif homoloji sıra karbohidrogenlərin miqdarının molekulda karbon atomlarının sayından asılılığı göstərilmişdir. Ənənəvi KK benzininin tərkibində n-parafinlər içərisində paylanma C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-də maksimumlar ilə parabolik asılılıq şəklinə malikdir, 0.5% oksikrekin qdə isə – C<sub>7</sub> istisnadır ki, bu da mövcud karbohidrogenlərin əmələ gəlməsinə görə yüksək selektivliyin mövcudluğunu sübut edir. Oksidləşmə dərəcəsinin 1%-ə qədər yüksəlməsi ilə tendensiya hələ də saxlanılır: ən yüksək pay n-heptanın payına düşür, lakin artıq 2% oksikrekin q zamanı təsirin ümumi düşməsi fonunda o, tədricən azalır [38,64,65].

0.5% oksikrekin q və ənənəvi KK benzin fraksiyalarında izoparafinlərin paylanması praktiki olaraq eynidir və əsasən izo-C<sub>7</sub>, daha dəqiq 2-metilheksanın payına düşür (şəkil 8) ki, bu da növbəti dəfə həmin məhsulların qrup səviyyəsində deyil, fərdi təkbə oxşarlığını sübut edir. Bütün nümunələrdə naftenlərin maksimum miqdarı C<sub>10</sub>-un payına düşür. Lakin 1 və 2% oksikrekin q nümunələrində onların qiyməti 0.5% oksikrekin q və ənənəvi KK nisbətən 1.5-1.6 dəfə yüksəkdir.

Burada nəzərdən keçirilən nümunəyə benzin fraksiyalarında C<sub>10</sub> naftenlərin paylanmasının ümumi qanunauyğunluğu xasdır: əsas hissə 1.1-1.2 – dietilsikloheksanın payına düşür. Oksidləşmə dərəcəsinin yüksəlməsi ilə oksikrekin q nümunələrində ArK-in miqdarı həmçinin artır, belə ki, 0.5% oksikrekin q və ənənəvi KK ilə müqayisədə, 1 və 2% oksikrekin qdə bu, çox aşkar görünür. Əgər sonuncularda C<sub>8</sub> ArK-in maksimal miqdarı 16-18% intervalında olursa, 1 və 2% oksikrekin qdə bu, uyğun olaraq, 35 və 40.5%-ə çatır. Oksigen iştirakı ilə C<sub>8</sub> ArK-in əsas artımı 1.3-dimetilbenzolun payının yüksəlməsi



**Şəkil 8. Müxtəlif homoloji sıra karbohidrogenlərin miqdarının molekulda karbon atomlarının sayından asılılığı: a – n-parafinlər; b – izo-parafinlər; c – olefinlər; ç – naffenlər; d – ArK; e – OTB.**





xarakterini göstərir. Alınmış benzin fraksiyalarında alçaqmolekullu spirtlərin toplanmasını onunla izah etmək olar ki, radikal-zəncir mexanizmi üzrə alkanların oksidləşməsi prosesində əmələ gələn peroksid sonradan yekun məhsulun – spirtə qədər əmələ gəlməsi ilə intensiv ikinci dərəcəli parçalanma reaksiyalarına məruz qalır. Oksidləşmə dərəcəsinin yüksəlməsi ilə zəncirin digər inkişaf marşrutu – birləşmə və stabilləşmənin payı artır.

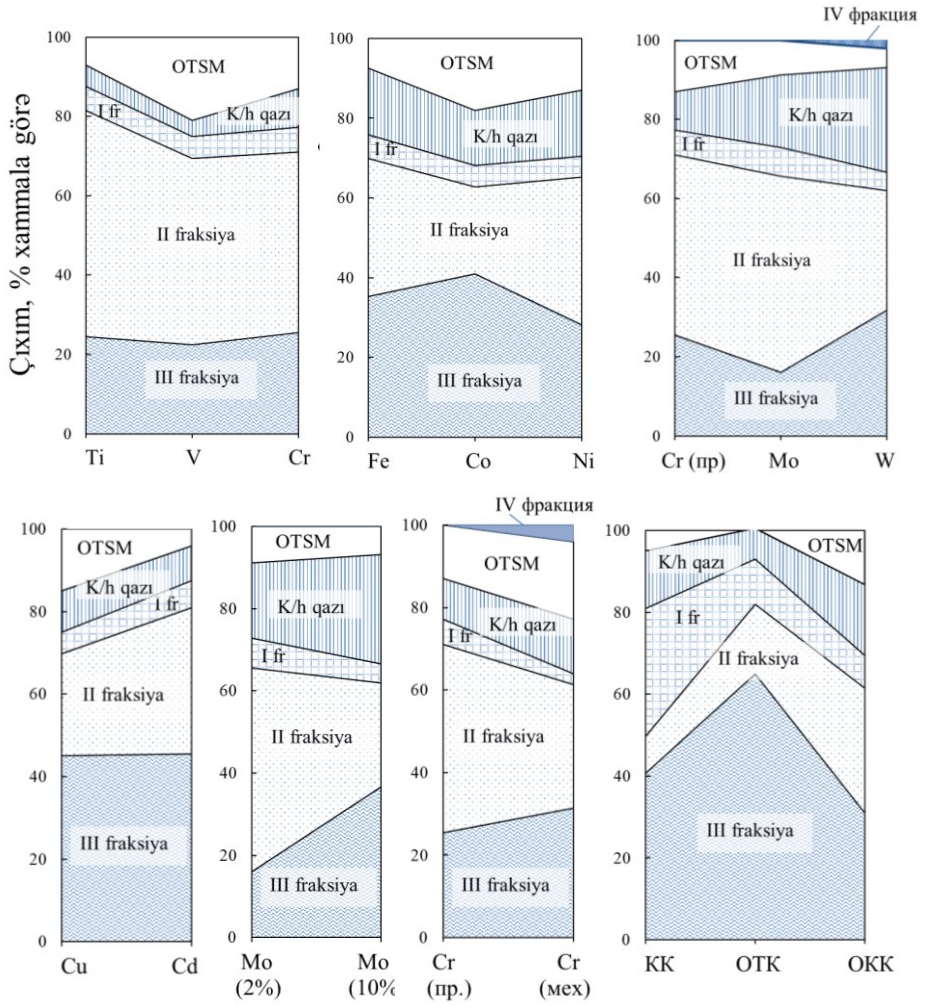
Benzin fraksiyalarında müəyyən tip OTB-lərin yuxarıda nəzərdən keçirilən mümkün toplanma marşrutlarından fərqli olaraq, C<sub>10+</sub> katalizatda yüksəkmolekullu peroksidlərin kondensləşməsi, stabilləşməsi hesabına zəncirin inkişafı ilə yanaşı, onların sonradan turşulara, aldehidlərə (bu halda zəncir qırılır) və spirtlərə (zəncir qırılmadan) qədər ikinci dərəcəli parçalanması baş verir.

Bu ehtimal karbon atomlarının sayına görə OTB-nin paylanmasına görə dəlillər ilə üst-üstə düşür (şəkil 6,7). Oksidləşmə dərəcəsinin artması həm spirtlərin, həm də turşuların miqdarının kəskin sıçraması ilə müşayiət olunur. Bütün bunlar peroksidin miqdarının uçqunşəkilli azalması zamanı baş verir. Oksikrekinq benzin fraksiyalarının tərkibində peroksidlərin iştirakı aşkar edilməmişdir.

Belə tərkib onu göstərir ki, oksikrekinq şəraiti bir proses gedişində dərhal bir neçə oksigentərkibli komponent əlavələri ilə ənəvi yanacaqlar daxil olan qarışıqlar hesab edilən unikal yanacaq kompozisiyaları almağa imkan verir.

#### **4. Me/STK İŞTİRAKI İLƏ VQ-nın OKSİKREKİNQİ**

Modifikatorun təbiətinin bütün şərti fraksiyaların çıxımına təsirinin tədqiqat nəticələri şəkil 10 (a-e)-də göstərilmişdir. Müqayisəli analiz üçün orada modifikasiya olunmamış STK iştirakı ilə oksikrekinq, həmçinin ənəvi KK, qeyri-katalitik OTK şəraitlərində alınmış uyğun dəlillər (şəkil 10, j) göstərilmişdir. Ümumilikdə, modifikatorun təbiətindən asılı olaraq VQ-nun çevrilmə dərəcəsi göstəricilərini xarakterizə edərək sonuncuları konversiya göstəricisinin azalmasına əsasən aşağıdakı sıra üzrə yerləşdirmək olar [53]:



**Şəkil 10. Modifikatorun təbiətinin oksikrekinq reaksiyaları məhsullarının çıxımına təsiri: a –Ti, V, Cr; б- Fe, Co, Ni; в- Cr, Mo, W; г- Cu, Cd; д- Mo (2%), Mo (10%); е- Cr (hop.), Cr (mex.qar.).**  
 Prosesin şəraiti bax şəkil 2.

<b>Mo</b>	>	<b>V</b>	≈	<b>Ti</b>	≈	<b>Cr</b>	>	<b>Ni</b>	>	OKK	>	Cr (M)	>	<b>Fe</b>	>
(2%)															
83.9%		77.5%		75.5%		74.5%		71.8%		69.4%		68.7%		64.7%	
	>	Mo	>	W	>	KK	>	Co	>	Cu	>	Cd		OTK	
		(10%)													
		63.4		62.5%		61.3%		59.1%		55.0%		54.5%	>	40,2%	

VQ-nun nisbətən daha yüksək çevrilmə dərəcəsi göstəricisi tərkibində 2% molibden olan nümunə iştirakı ilə aparılmış oksikrekinq prosesində (83.9%) qeydə alınmışdır ki, bu da həm bütün digər modifikatorlardan, həm də modifikator olmadan aparılan 1% oksikrekinq zamanı, həmçinin KK və OTK zamanı alınanlardan üstün olmuşdur. Bu zaman molibdenin miqdarının 10%-ə qədər yüksəlməsi ilə VQ-nun çevrilmə dərəcəsi 63.4%-ə qədər azalmışdır. Əgər xrom nümunəsində hazırlanma üsulunun təsirini müqayisə etsək, onda hopdurma üsulu ilə alınmış nümunə mexaniki qarışdırma üsulu ilə alınmış nümunəyə nisbətən daha yüksək aktivlik nümayiş etdirmişdir (68.7% (həcm) əvəzinə 74.5% (həcm)).

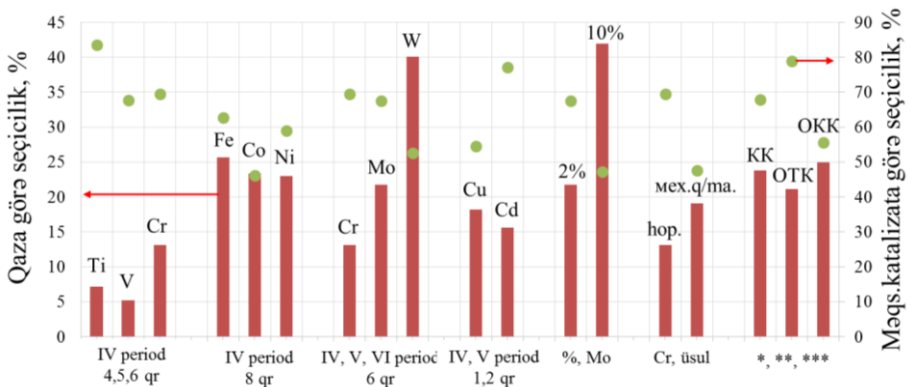
II fraksiyanın çıxımı barədə alınmış dəlillər əsasında müəyyən edilmişdir:

- modifikatorun əlavə edilməsi II fraksiyaların çıxımını oksikrekinq şəraitində, qeyri-katalitik OTK və KK şəraitlərində, uyğun olaraq, 1.8, 2.8 və 6.2 dəfə daha çox yüksəldir;
- molibdenin miqdarının yüksəlməsi karbohidrogen qazlarının çıxımının artması fonunda maye oksikrekinq məhsullarının və OSM-nın çıxımının azalmasına gətirib çıxarır;
- xrom nümunəsində modifikatorun əlavə edilmə üsulunun müqayisəsi göstərir ki, maye oksikrekinq fraksiyalarının yüksək çıxımı hopdurma üsulu ilə alınmış nümunələrin iştirakı ilə qeydə alınmışdır, belə ki, mexaniki qarışdırma alçaqmolekullu karbohidrogenlərin (qazlar) əmələ gəlməsi reaksiyalarında yüksək aktivliyə səbəb olmuşdur.

Məqsədli maye məhsullara görə maksimal selektivlik 84% titan iştirakı ilə əldə edilmişdir. Bu göstərici modifikator olmadan STK

iştirakı ilə alınmış qiymətdən demək olar ki, 17% daha yüksəkdir. Lakin modifikatorlar içərisində elə *d*-elementlər vardır ki, onların təsiri təkcə məqsədli maye, katalizata görə selektivliyə təsir göstərməmişdir, həmçinin göstəricilərin pisləşməsinə gətirib çıxarmışdır (şəkil 11): birinci tipə nikel, volfram və mis; ikinci tipə kobalt aiddir. Karbohidrogen qazlarına görə selektivliyin müqayisəsi göstərmişdir ki, STK-nın tərkibinə volframın əlavə edilməsi həm modifikasiya edilməmiş, həm də digər modifikasiya edilmiş nümunələrə nisbətən bu göstəricini aşkar yüksəkdir [53].

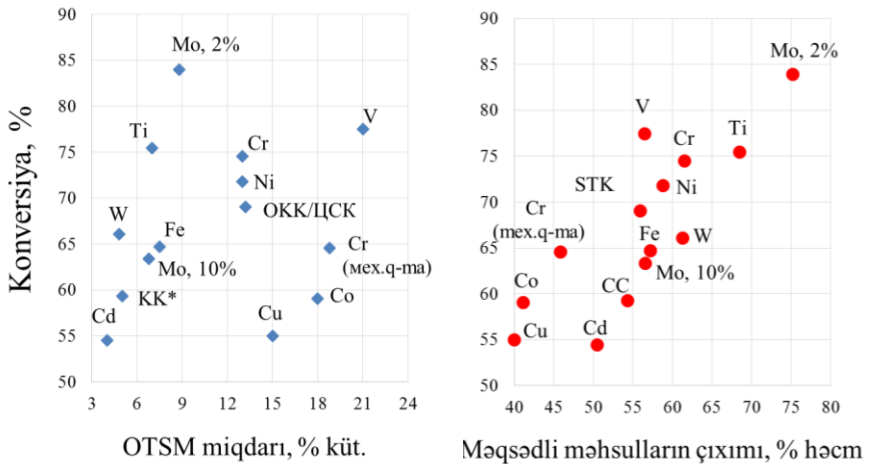
Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, bir dövr çərçivəsində qazlara görə selektivlik modifikatorun təbiətinə az həssasdır (məsələn, IV dövr: Fe, Co, Ni), belə ki, bir dövrdən digərinə keçid qiymətlərində böyük fərq ilə müşayət olunur (IV və V dövr: uyğun olaraq, Cu və Cd). Belə nəticəni məqsədli maye katalizata görə selektivliyin nəzərdən keçirilməsi zamanı çıxarmaq olar: maksimal uzaq dövrlərdə yerləşən modifiaktorun istifadə olunması eyni bir dövrdən (məsələn, IV dövr: Ti, V, Cr) və ya qonşu dövrlərdən (IV və V dövr: uyğun olaraq, Cr və Mo) seçilməsinə nisbətən qiymətlərdə kifayət qədər yüksək dərəcəli fərq ilə müşayət olunur.



**Şəkil 11. Modifiaktorun təbiətinin məqsədli katalizata (histoqram) və karbohidrogen qazlarına (● marker, əlavə ox üzrə qiymət) görə selektivliyə təsiri**

Qeyd olunmuşdur ki, yalnız IV dövrün 4, 5 və 6-cı qrup elementləri (uyğun olaraq, Ti, V və Cr), Mo və Cd əsasən maye məhsulların əmələ gəlməsinə nisbətən yüksək meyillilik nümayiş etdirmişdir. Əmələ gələn məhsulların, daha dəqiq onları təşkil edən karbohidrogenlərin genetik olaraq xammala yaxın olaraq qalması faktı onu göstərir ki, həmin modifikatorların iştirakı ilə əsasən ilkin monomolekulyar krekinq reaksiyaları reallaşır, halbuki karbohidrogen qazlarının əmələ gəlməsinə (oksikrekinq şəraitlərində) eyni bir IV dövrün və eyni bir (8-ci) qrupun elementləri (Fe, Co və Ni), həmçinin V və VI dövrlərin etni 6-cı qrup elementləri (uyğun olaraq, Mo və W) daha meyilli olurlar, daha doğrusu, onların iştirakı ilə ikinci və üçüncü dərəcəli reaksiyalar üstünlük təşkil edirlər (yenidən krekinq, hidrogen mübadiləsi, olefinlərin disproporsionallaşması, ArK-in kondensləşməsi və s.).

Karbohidrogenlərin kondensləşməsi və tsiklləşməsi zamanı əmələ gələn sıxlaşma məhsullarının miqdarının konversiyaya təsirinin araşdırılması cəhdləri edilmişdir. Ədəbiyyat dəlillərinə əsasən, KK zamanı – bu paraboladır. Lakin modifikasiya edilmiş nümunələr halında nəticələr birmənalı deyil (şəkil 12, a). Baxmayaraq ki, titan, molibden, xrom, vanadium və nikel ilə modifikasiya olunmuş STK



**Şəkil 12. Vakuum qazoylunun konversiyasının OSM-nin miqdarından (a) və məqsədli oksikrekinq məhsullarının cəmi miqdarından (b) asılılığı**

iştirakı ilə VQ-nun konversiyası modifikasiya olunmamış nümunələrdən üstünlük təşkil edir, OSM-nın miqdarı isə onlarda geniş hədlərdə dəyişir: 7-dən 21% (küt.)-yə qədər.

Belə ki, ümumi qəbul edilmişdir ki, konversiyanın hesablanması zamanı SM həmçinin tərkib hissələrindən biri hesab edilir, onların qiyməti müəyyən ikiləşmə verir, bu səbəbdən tərəfimizdən əlavə olaraq hər bir modifikator üçün məqsədli oksikrekinq məhsullarının konversiyadan asılılığı nəzərdən keçirilmişdir (şəkil 12, b). Təqdim edilmiş nəticələr onu göstərir ki, vanadiumdan fərqli olaraq, molibden iştirakı ilə oksikrekinq şəraitində xammalın yüksək konversiyası OSM-nın təsiri ilə əlaqədar deyil. Məlum nəticələri diqqətə alsaq, biz ehtimal edirik ki, belə fərq modifikasiya edilmiş nümunələrin səthinin turşu-əsaslı xassələri və yanmaya meyilliliyi, OSM-nın özünün mümkün katalitik aktivliyi ilə əlaqədardır [53].

Tədqiqatların gedişində tərkibində *d*-elementlər olan modifikasiya edilmiş STK-nın istifadə olunması ilə VQ-nun katalitik heterogen oksikrekinqi zamanı alınmış maye katalizat fraksiyalarının tərkibi öyrənilmişdir. Təcrübələrin nəticələri nümayiş etdirir ki, keçid metal oksidləri əlavələri I fraksiyanın çıxımının azalması ilə müşayiət olunur: oksikrekinq, OTK və KK-ya nisbətən, uyğun olaraq, orta hesabla 1.8%, 0.7% və 4 dəfə aşağı. Onların içərisində I fraksiyanın nisbətən yüksək çıxımı molibden iştirakı ilə, ən aşağı çıxımı volframın iştirakı ilə müşahidə olunmuşdur. I fraksiyanın azalma sırası üzrə çıxımı aşağıdakı şəkildə görünür:

KK	>	OTK	>	OKK	>	Mo (2%)	>	Cd	>	Cr	≈	Ti	≈	Fe	>
31.2%		9.1%		8.0%	>	7.3%		6.6%		6.2%		6.1%		6.0%	
	>	V	≈	Co	≈	Ni	≈	Cu	>	Mo (10%)	=	W	>	Cr (M)	
		5.6%		5.4%		5.3%		5.2%	>	4.6%		4.6%		2.7%	

Əlavə olunan molibdenin miqdarının yüksəlməsi karbohidrogen qazlarının çıxımının yüksəlməsinə səbəb olur və əksinə, I fraksiyanın çıxımının azalmasına gətirib çıxarır. Belə tendensiya xromun əlavə edilməsi üsulunun təsirinin müqayisəsi zamanı da müşahidə

edilmişdir: mexaniki qarışdırma yüngül maye kondensatının əmələ gəlməsinə səbəb olmamışdır.

Əgər modifikatorların əlavə edilməsindən sonra I fraksiyanın çıxımı azalırsa, onda II fraksiyaya nisbətən tendensiya əks istiqamətdə dəyişmişdir (mis və kobalt istisna olmaqla). Təqdim edilmiş ardıcılıq alınmış nəticələri nümayiş etdirir:

<b>Ti</b>	<b>Mo</b>	<b>V</b>	>	<b>Cr</b>	>	<b>Ni</b>	<b>Cd</b>	>	<b>Fe</b>	>	<b>W</b>	>
56.9	(2%) 49.6	> 46.9		45.4		37.0	35.4		34.5		31.1	
OKK	>	<b>Cr (M)</b>	>	<b>Mo</b>	>	<b>Cu</b>	>	<b>Co</b>	>	OTK	KK	
30.6		29.9		(10%) 25.3		> 24.8		21.8		20.2	9.1	

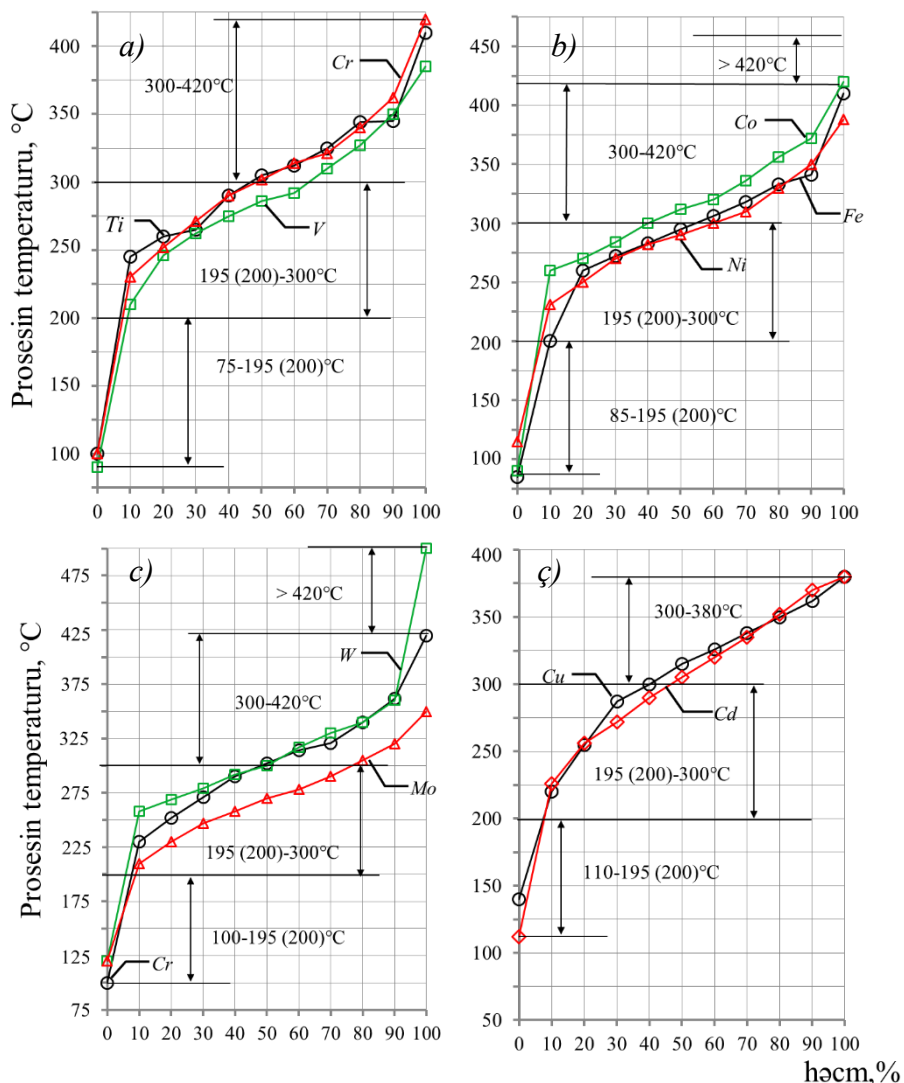
Bütün tədqiq edilmiş nümunələrdən ən yüksək aktivlik molibdentərkibli STK üçün, ən aşağı aktivlik isə kadmiumtərkibli və kobalttərkibli STK üçün qeydə alınmışdır (şəffaf məhsulların ümumi çıxımı modifikasiya olunmamış STK-ya nisbətən 14% və 11% aşağı olmuşdur). Molibdentərkibli STK iştirakı ilə alınmış katalizat bütün sınaqdan keçirilənlərdən nisbətən daha yüngülü hesab edilir. Öz növbəsində, tərkibində volfram olan katalizator ən yüksək qaynama sonu temperaturuna malikdir ki, bu da 500°C-yə bərabərdir (şək.13).

V, Fe, Co və Mo ilə modifikasiya olunmuş STK iştirakı ilə alınmış I fraksiya nümunələri sıxlığına və doymuş buxar təzyiqinə görə benzinlərə qoyulan DÜİST-in tələblərinə uyğun gəlir, lakin onların yüngül komponentlər ilə kompaundlaşdırılması şəraitində mümkündür.

II fraksiyanın kinematik özlülüyü və qapalı tigeldə alışma temperaturu kimi göstəriciləri tərkibində V, Fe, Ni olan nümunələr üçün buraxıla bilən interval hədlərində olur. Fraksiya tərkibi ayrılmasının praktiki olaraq oxşar xarakterini nəzərə alaraq, bu nəticəyə gəlmək olar ki, onlar yaxın karbohidrogen tərkibinə malikdir, lakin №19 (Mo, 2%)-da nisbətən daha bircinsdir.

III fraksiyaya keçid zamanı sıxlıq göstəricilərinin kəskin yüksəlməsi müşahidə edilmişdir ki, bu da ehtimala görə, yüksək kondensləşmiş aromatik komponentlərin yüksək miqdarını göstərir.





**Şəkil 13. *d*-elementləri ilə modifikasiya olunmuş STK istifadə olunması ilə alınmış maye katalizatın fraksiya tərkibləri arasında korrelyasiya:** (a) – 4, 5 və 6-cı qrup elementləri (Ti, V və Cr); (b) – 8-ci qrup elementləri (Fe, Co və Ni); (c) – IV, V və VI dövr elementləri (Cr, Mo və W), (ç) – IV və V dövr elementləri (Cu və Cd).

VQ-nun oksidrekinqi prosesində modifikasiyanın STK-nın katalitik aktivliyinə təsiri I və II fraksiyaların çıxımı, həmçinin xammalın çevrilmə dərəcəsi kimi «şərti» göstəricilərin müqayisə edilməsi yolu ilə qiymətləndirilmişdir. 2 maksimumlu əyrilərin (şəkil 14 və 15) analizi yolu ilə  $d$ -elektronların artması sırası üzrə modifikator atomlarının yerləşməsi ilə nümayiş olunan katalitik aktivliyi əlaqələndirməyə cəhd göstərilmişdir. Görünür ki, I fraksiyanın əmələ gəlməsində katalitik aktivlik  $d^0-d^1$  ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ),  $d^4$  ( $\text{WO}_4$ ) və  $d^8-d^{10}$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) elektron konfigurasiyalarına malik olan elementlər üçün cüzidir. Maksimumlar  $d^3$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) və  $d^6$  ( $\text{MoO}_x$ ) üçün müşahidə edilmişdir. Dauden, Q.K.Boreskov və O.V.Krilyovun klassik işlərinə əsasən, 4-cü dövr keçid elementləri birləşmələrinin müxtəlif xassələrinin dəyişməsinin oxşar ikipikli asılılığı həmin metal oksidlərinin qəfəs parametrləri və çoxlu sayda oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında onların katalitik aktivliyi üçün xarakterikdir.

Belə ki, molibden ( $d^6$ ) ilə modifikasiya zamanı alınmış nisbətən daha aktiv sistemlər xammalın çevrilmə dərəcəsinə 35.3% (həcm) yüksəltməyə imkan vermişdir. Titan iştirakı ilə II fraksiyanın miqdarı 3 dəfədən daha artıq (57% (həcm)-ə qədər), molibden iştirakı ilə isə – 2.8 dəfə (49.6% (həcm)-ə qədər), I fraksiyanın çıxımı isə modifikasiya olunmamış STK-dan yuxarı – uyğun olaraq, 1.6 və 1.8% (həcm) artmışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, təcrübələrimizdə promotorlaşdırıcı effekt gər zaman birmənalı müsbət nəticə verməmişdir: kobalt və kadmiumun əlavə edilməsi I benzin fraksiyasına görə seçiciliyin müəyyən qədər artmasına gətirib çıxarmışdır; mexaniki qarışdırma üsulu ilə alınmış xrom-modifikasiya olunmuş nümunə hətta modifikasiyaya qədər olana nisbətən ən aşağı aktivlik nümayiş etdirmişdir; molibdenin yüksək miqdarı ilkin nümunəyə nisbətən katalizatorun effektivliyini cüzi artırmışdır.

Belə ki, mövcud işin əsas məsələlərindən biri oksid modifikatorların struktur quruluşunun onların fiziki-kimyəvi xarakteristikaları və katalitik sistemlərin aktivliyinə təsir xüsusiyyətlərinin aşkar edilməsi hesab edilir, ona görə də oksigenin rabitə enerjisinin səth ilə və parsial oksidləşmədə nümayiş etdirdiyi selektivlik ilə korrelyasiya ilə əlaqədar məsələlərə toxunmamaq



## VQ-nun katalitik oksikrekinçinin maye məhsullarının karbohidrogen tərkibi

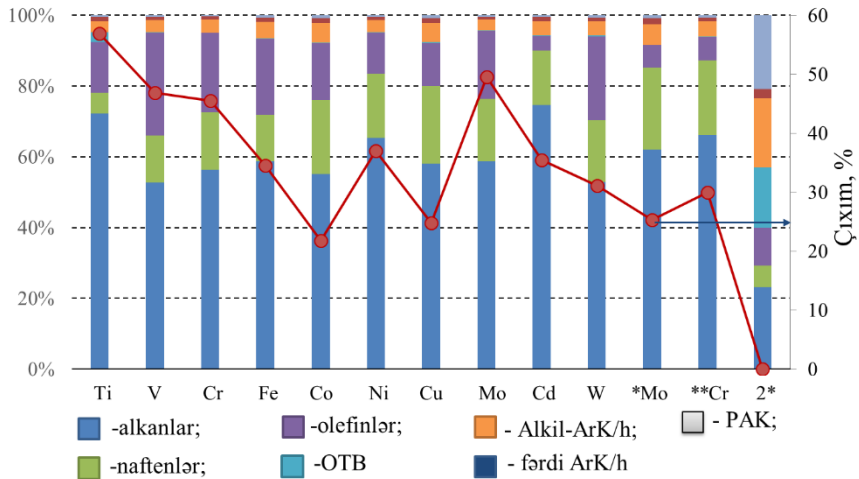
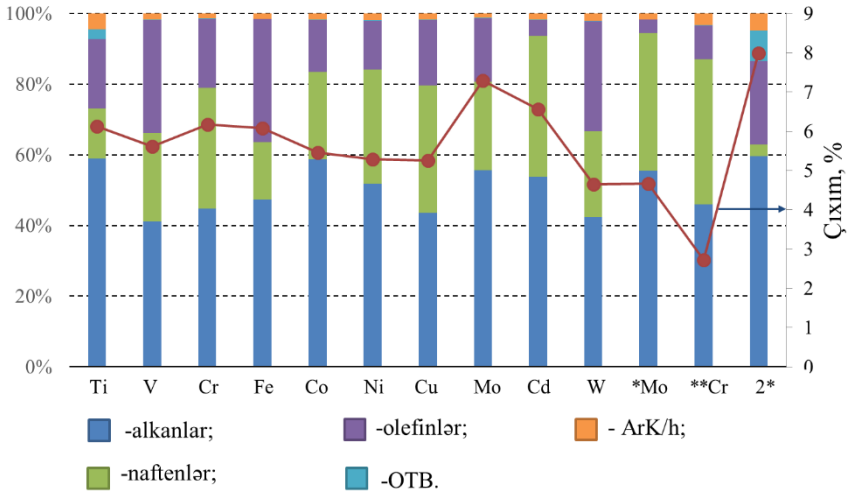
Şərti I və II fraksiyaların qrup karbohidrogeninin paylanması barədə dəlillər şəkil 16-də göstərilmişdir. Me/STK katalizatoru üçün I fraksiyanın xarakterik xüsusiyyətini – naftenlərin nisbətən yüksək və OTB və ArK-in aşağı miqdarını qeyd etmək lazımdır [53,64,65].

I fraksiyada alkanların nisbətən daha yüksək miqdarı STK üçün olduğu kimi, Ti və Co iştirakı ilə alınmışdır (şəkil 16, a). Digər bütün nümunələrdə alkanların kifayət qədər aşağı miqdarı qeydə alınmışdır. Həmçinin naftenlərin yüksək miqdarı (STK-da 5%-dən Cd-da 40%-ə qədər yüksəlir) fonunda ArK və OTB-nin aşağı miqdarı modifikasiya edilmiş nümunələr üçün xarakterik hesab edilir. V, W və Fe əlavə edilməsi modifikasiya olunmamış STK-ya nisbətən doymamış karbohidrogenlərin payının yüksəlməsinə gətirib çıxarmışdır.

Alkanlar və olefinlər əsasən II fraksiyalarda toplanır, onların miqdarı, uyğun olaraq, 13-dən 75%-ə qədər və 10-dan 29%-ə qədər yüksəlir, halbuki OTB, fərdi və poliaromatik karbohidrogenlər, əksinə, praktiki olaraq olmur (şəkil 16, b). Həmçinin Me/STK iştirakı ilə II fraksiyalarda naftenlərin miqdarı ilkin modifikasiya olunmamış nümunədən çoxdur.

Sonradan hər bir qrup karbohidrogenlərin molekulda karbon atomlarının sayından asılı olaraq nomenklaturası ətraflı analiz edilmişdir:

- C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>-ə görə ən yüksək selektivliyinə görə V/STK; C<sub>12</sub> – Cr; C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub> –a görə V, Cd; C<sub>15</sub>- C<sub>20</sub> – Cr fərqlənir;
- modifikasiya olunmamış STK-nın, həmçinin ənənəvi KK-nın istifadə olunması zamanı mövcud göstərici C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> alkanların maksimal müəyyən edilmiş qatılığından yüksək olur;
- təbii parafinlərin ən yüksək qatılığı C<sub>21</sub> – V; C<sub>22</sub> – V, Co; C<sub>23</sub>, C<sub>24</sub> – V; C<sub>25</sub> – Co; C<sub>26</sub> – V; C<sub>27</sub> – Cr; C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> – V; C<sub>30</sub> - Cd (Cr mex); C<sub>31</sub> Cd (Mo 10%); C<sub>32</sub> - V, Mo (2%); C<sub>33</sub> - Cd, Cr (mex); C<sub>34</sub> - Mo (2%); C<sub>35</sub> – Co; C<sub>36</sub>-C<sub>40</sub> – Cu üçün qeydə alınmışdır;
- C<sub>20</sub>-C<sub>35</sub> alkanların maksimal müəyyən edilmiş qatılığı modifikasiya olunmamış STK-nın istifadə olunması zamanı alınan mövcud göstəricidən yüksəkdir, lakin ənənəvi KK-dan az



**Şəkil 16. Modifikatorların təbiətindən asılı olaraq I və II oksikrekinq fraksiyalarının tərkibində qrup karbohidrogenlərin paylanması (%).**

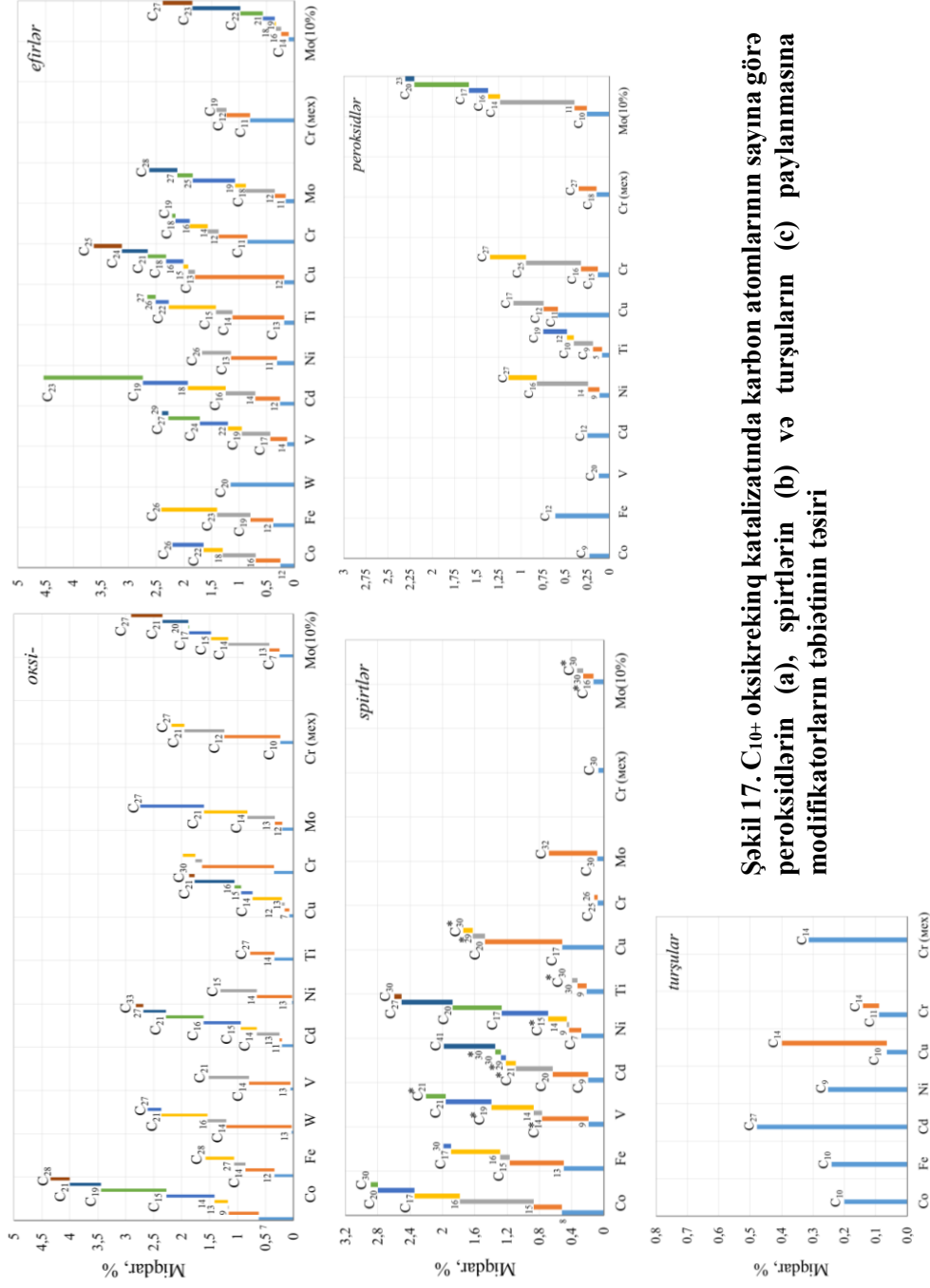
Prosesin şəraiti: prosesin temperaturu 500°C, oksidləşmə dərəcəsi – 1%, kontakt müddəti – 1.7 san, müddət – 900 san.

- olmuşdur; bu göstərici həm oksikrekinq şəraitində STK üçün, həm də KK üçün oxşar olana nisbətən C<sub>36</sub>-C<sub>40</sub> üçün yüksəkdir;
- bütün istifadə olunan metallar üçün C<sub>36</sub>-C<sub>40</sub> alkanların qiymətinin müqayisəli analizi onu göstərir ki, hopdurma üsulu ilə əlavə edilən vanadium və xrom istisna olmaqla, qalan metalların mövcudluğu oksikrekinq prosesi şəraitində qeyd olunan alkanların əlavə miqdarının əmələ gəlməsinə səbəb olmuşdur.

### **Me/STK iştirakı ilə alınmış VQ-nun oksikrekinqinin maye məhsullarında oksigentərkibli birləşmələr**

Me/STK iştirakı ilə alınmış OTB oksobirləşmələr, peroksidlər, spirtlər və turşulardan ibarət olan qarışıq hesab edilir. Modifikatorların təsirini aşağıdakı qanunauyğunluqlar ilə xarakterizə etmək olar: oksobirləşmələrə qarşı yüksək selektivlik nümayiş etdirən STK-dan fərqli olaraq, Me/STK efirlər və spirtlərin əmələ gəlməsində daha seçicidirlər. Bütün modifikasiya edilmiş STK-lar üçün OTB-nin ümumi miqdarı ilkin katalizatora nisbətən aşağıdır. Bizim fikrimizcə, bu, intensiv deoksigenləşmə, doymuş karbohidrogenlərin krekinqini sürətləndirən aralıq birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə OTB-nin destruksiyası ilə əlaqədardır. Müəyyən mənada OTB xammalın çevrilmə dərəcəsini yüksəldərək krekinq promotorları kimi çıxış edir.

Şəkil 17-də modifikatorun təbiətinin C<sub>10+</sub> oksikrekinq katalizatında OTB-nin xarakteri və paylanmasına təsirinin öyrənilməsi gedişində alınmış nəticələr göstərilmişdir. Oksobirləşmələrin nisbətən yüksək ümumi miqdarı kobalttərkibli nümunələrin iştirakı ilə alınmışdır (4.3% həcm), bu zaman maksimum C<sub>19</sub> üçün qeydə alınmışdır. Bütün oksobirləşmələrin içərisində C<sub>7</sub> ən aşağımolekullu, C<sub>33</sub> isə ən yüksəkmolekullu birləşmə hesab edilir. Kobalt-, kadmium- və mis/STK iştirakı ilə əmələ gələn oksobirləşmələr nisbətən daha geniş çeşidlərdən ibarət olmuşlar, yalnız fərq ondan ibarətdir ki, kobalt iştirakı ilə daha aşağımolekullu birləşmələr əmələ gəlmişdir: C<sub>7</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>19</sub>, C<sub>21</sub>, C<sub>28</sub>. Titan iştirakı ilə daha az tiptə oksobirləşmələr əmələ gəlmişdir.



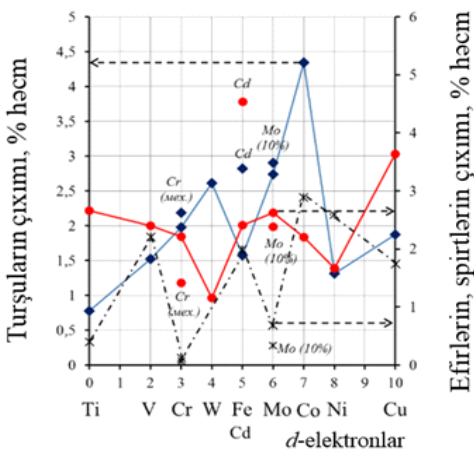
**Şəkil 17. C<sub>10+</sub> oksikrekiq katalizatında karbon atomlarının sayına görə peroksidlərin (a), spirtlərin (b) və turşuların (c) paylanmasına modifikatorların təbiiətinin təsiri**

Təqdim olunan dəlillərin göstərdiyi kimi, OTB-nin əmələ gəlməsində metal oksidlərinin aktivliyi həmçinin səth ilə oksigenin rabitə enerjisi ilə üst-üstə düşür (şəkil 18).

### VQ-nun katalitik oksikrekinqinin maye məhsullarında ArK-in paylanmasına və xarakterinə metalların təbiətinin təsiri

Göründüyü kimi (cədvəl 4) dəmir, kobalt və molibden (10%) nisbətən daha yüksək aromatlşdırıcı qabiliyyətə malikdir, lakin bu da həm oksikrekinq, həm də KK şəraitində modifikasiya olunmamış STK-ya nisbətən müəyyən qədər azdır. Və əgər ənənəvi KK məhsullarında 2-3-halqalı PAK-in mono-ArK-ə nisbəti demək olar ki, 2-yə bərabər olsaydı, onda oksikrekinq şəraitində o, 1.4 (STK), 1.2 (Fe), 1.1 (Co) və 1.1 (Mo, 10%) ibarət olardı. Nisbətən aktiv Co-da mono-ArK və fərdi ArK-in miqdarı 7.3 və 0.5% (həcm) olur ki, bu da STK iştirakı ilə oksikrekinq şəraitində alınmış, uyğun göstəricilərdən 3.7 və 0.9% (həcm) aşağıdır. Xrom istisna olmaqla, əksər modifikatorlarda PAK-in ümumi miqdarının qiyməti çox yaxındır, lakin bu onları aşağıdakı ardıcılıq üzrə yerləşdirməyə imkan verir: V > Cd > Co > Mo > Ni > Fe, W, Ti, Cu > Cr.

Me/STK iştirakı ilə VQ-nun oksikrekinqi prosesinin mühüm xüsusiyyəti məhsulların dərin kükürdsüzləşdirilməsi hesab edilir. Belə



Şəkil 18. Turşuların (əsas oxda bütöv mavi), efirlərin (əlavə oxda bütöv qırmızı) və spirtlərin (əlavə oxda ştrix-nöqtə) çıxımının d-elektronların miqdarından asılılığı



Me-STK işıraqı ilə alınmış C<sub>10+</sub> oksikrekinq katalizatında fərdi PAK-in xarakterinə modifikatorum təbiiatının təsiri

Adları	Katalizatda miqdarı, % (həcm)												Müqayisəli dəyərlər				
	VQ	4-cü dövr 4, 5 və 6-cı qrup			4-cü dövr 8-ci qrup			5, 6-cı dövr 6-cı qrup			4,5-ci dövr 4,5-ci qrup			Mo 10% (mex)	Cr	3OTK	4KK
		Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	W	Mo 2%	Cu	Cd	Mo 10%	Cr				
Me-STK işıraqı ilə oksikrekinq																	
Aromatik karbohidrogenlər, o cümleden	35,7	11,6	14,99	12,45	15,73	16,05	13,35	14,61	14,64	13,58	12,90	16,32	13,83	27,44	46,03	17,84	
mono-ArK (alkilbenzollar, indanlar və tetralinlər)	11,3	5,05	6,30	5,17	6,95	7,33	6,06	6,60	6,74	6,19	6,19	7,65	6,43	11,06	10,05	5,13	
fərdi PAK	4,03	0,33	0,47	0,26	0,46	0,45	0,37	0,42	0,43	0,38	0,38	0,47	0,38	1,30	0,78	0,94	
2-6 həlqəli alkil-PAK	20,4	6,22	8,22	7,02	8,32	8,27	6,91	7,59	7,47	7,01	7,01	8,20	7,02	15,07	35,20	11,77	
ΣPAK/mono-	2,17	1,30	1,38	1,41	1,26	1,19	1,20	1,21	1,17	1,19	1,13	1,13	1,15	1,48	3,58	2,48	

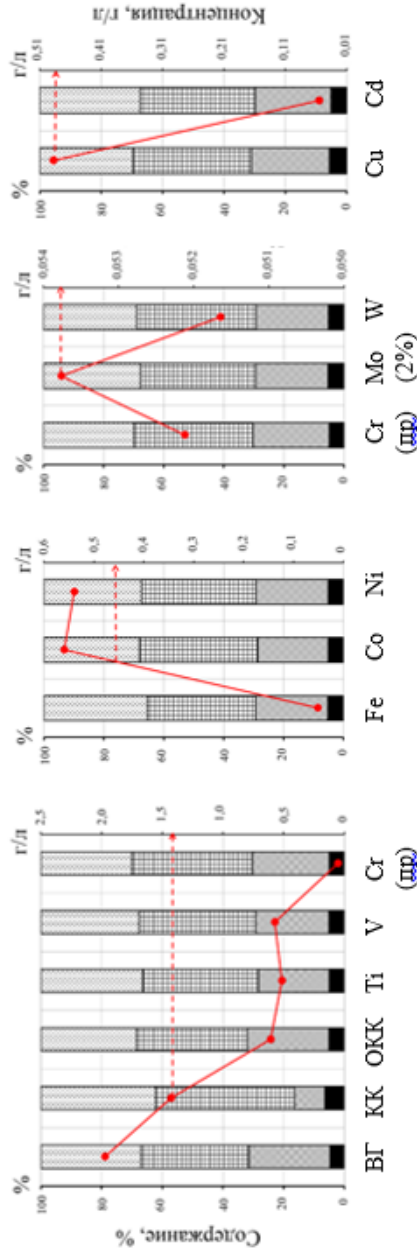
<sup>1</sup> prosesin şəraiti: reaksiya müddəti 900 san; temperatur 500°C; kontakt müddəti 1,7 san.

<sup>2</sup> prosesin şəraiti: reaksiya müddəti 900 san; oksidləşmə dərəcəsi 1%; kontakt müddəti 1,7 san.

<sup>3</sup> STK işıraqı ilə OKSİKREKİNO; prosesin şəraiti: oksidləşmə dərəcəsi 1%; reaksiya müddəti 900 san; temperatur 500°C; kontakt müddəti 1,7 san.

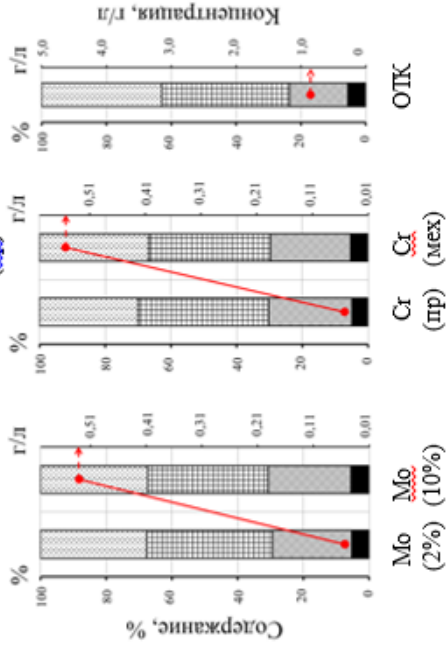
<sup>4</sup> terminal oksidləşdirici krekinq, prosesin şəraiti: reaksiya müddəti 900 san; temperatur 500°C; oksidləşmə dərəcəsi 1%.

<sup>5</sup> anənəvi katalitik krekinq, prosesin şəraiti: reaksiya müddəti 900 san; temperatur 500°C; kontakt müddəti 1,7 san.



### Şəkil 19. Modifikatorun təbiətinin dibenztiofen və onun C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> homoloqlarının paylanması təsiri

Prosesin şəraiti: oksidləşmə dərəcəsi 1%; müddət 900 san; temperatur 500°C; kontakt müddəti 1.7 san. OKK – STK iştirakı ilə nümunə; OTK – termiki oksidləşdirici kreyinq; müddət 900 san; temperatur 500°C; oksidləşmə dərəcəsi 1%; KK – ənənəvi katalitik kreyinq; müddət 900 san; temperatur 500°C; kontakt müddəti 1.7 san; VQ – vakuum qazoylu, xammal.



ki, vakuum qazoylunda kükürdtərkibli birləşmələrin əsas hissəsi dibenztiofenin və onun üç C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> homoloqlarının payına düşür ki, bunlar da hətta hidrotəmizləmə şəraitində tamamilə təmizlənmir (əsasən hidrogenolizə deyil, hidrogenləşməyə məruz qalırlar), ona görə də məhz bu qrupların göstəriciləri müqayisə edilmişdir. Həm ilkin VQ-da, həm də oksikrekinq məhsullarında ən yüksək pay kimyəvi az aktiv dibenztiofenin C<sub>2</sub>-törəmələrinin (demetildibenztiofen, 37% küt.) payına düşür ki, bu da ədəbiyyat dəlilləri ilə üst-üstə düşür. C<sub>2</sub>-dibenztiofenin miqdarına uyğun olaraq kükürdsüzləşməyə görə Me/STK-nın aktivlik sırası (q/l) aşağıdakı şəkildə görünür (şəkil 19):

$$0,0186 (\text{Fe}) < 0,0205 (\text{W}) < 0,0206 (\text{Mo}) < 0,0207 (\text{Cr}, \text{Cd}) \ll \\ \ll 0,188 (\text{Cu}) < 0,197 (\text{Ti}) < 0,207 (\text{Ni}) < 0,221 (\text{V}, \text{Co}) \ll 0,335 < \\ < (\text{OTK}) < 0,585613 (\text{OKK}) < 0,651545 (\text{KK}) < 0,699394 (\text{VQ})$$

Təqdim olunmuş dəlillər göstərir ki, dəmir-, volfram-, molibden-, xrom- və ya kadmiumtərkibli STK-ların istifadə olunması ilkin xammala nisbətən dimetildibenztiofenin miqdarını 34-37 dəfə və ənənəvi KK-ya nisbətən 31-35 dəfə azaltmağa imkan verir. Modifikatorların rolu modifikasiya olunmamış STK-nın istifadə olunması ilə alınmış dəlillərin analizi zamanı yaxşı görünür – dimetildibenztiofenin miqdarı KK və VQ-a nisbətən 1.1 və 1.2 dəfə azalmışdır. Cr, W, Fe, Cd və Mo/STK iştirakı ilə dibenztiofenin ümumi miqdarı 0.052-0.054 q/l təşkil edir ki, bu da VQ-a nisbətən 37.6 dəfə və KK-ya nisbətən 35 dəfə azdır.

Alınmış nəticələr bu nəticəyə gəlməyə imkan verir ki, xrom-, volfram-, dəmir-, kadmium- və molibdentərkibli katalizatorlar oksikrekinq şəraitində kükürdtərkibli birləşmələrə qarşı yüksək selektivlik nümayiş etdirir və dibenztiofenin və onun C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> homoloqlarının miqdarını 40 dəfə 1.97-dən (VQ) 0.05 q/l-ə qədər azaltmağa imkan verir. Nəzərə alsaq ki, kükürdtərkibli birləşmələrin çevrilməsi mövcud tədqiqatın məqsədinə daxil deyil, biz yalnız ehtimale də bilirik ki, müşahidə olunan kükürdsüzləşmə tiofenlərin sulfidlər və sulfooksidlərə qədər oksidləşməsi hesabına baş verir ki, bu da sonradan kükürlü qazlar və karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi ilə termiki destruksiyaya məruz qalırlar.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar əlavə edilən modifikatorların təbiətindən asılı olaraq oksikrekinq prosesinin əsas qanunauyğunluqlarını aşkar etməyə imkan vermişdir (şəkil 20):

- modifikatorların əlavə edilməsindən əvvəl və sonra oksikrekinq dəlillərinin müqayisəsi şəffaf fraksiyaların çıxımının yüksəldilməsi üçün STK-ın tərkibinə modifikatorların əlavə edilməsinin müsbət təsirini birmənalı sübut etmişdir (molibden iştirakı ilə ümumi 20%)
- molibdentərkibli STK-nın istifadə olunması ilə alınmış katalizat ən yüngül hesab edilir, belə ki, ən aşağı qaynama sonu temperaturuna malikdir ki, bu da 350°C təşkil edir. Eyni zamanda tərkibində volfram olan katalizator 500°C-yə bərabər olan nisbətən daha yüksək qaynama sonu temperaturuna malik olur. Molibdenin qatılığının yüksəlməsi katalizatın fraksiya tərkibinin ağırlaşmasına gətirib çıxarmışdır;
- II fraksiyanın çıxımı barədə alınmış dəlillər əsasında müəyyən edilmişdir ki, molibden və titanın əlavə edilməsi oksikrekinq, qeyri-katalitik OTK və KK şəraitlərində modifikasiya olunmamış STK-ya nisbətən II fraksiyanın çıxımını, uyğun olaraq, 2-6 dəfə yüksəldir;
- nəzərdən keçirilən 10 metal içərisində karbohidrogen qazlarının nisbətən yüksək çıxımı volframtərkibli nümunənin iştirakı ilə müəyyən edilmişdir – ənənəvi KK şəraitinə nisbətən 12.4% yüksək, oksikrekinq zamanı STK iştirakı ilə alınana nisbətən 9.3% yüksək və qeyri-katalitik oksidləşdirici termiki krekinq zamanı alınana nisbətən 15.5% yüksək;
- modifikasiya olunmuş nümunələr üçün naftenlərin yüksək miqdarı fonunda ArK və OTB-nin aşağı miqdarı xarakterik hesab edilmişdir. V, W və Fe əlavələri modifikasiya olunmamış STK-ya nisbətən doymamış karbohidrogenlərin payının yüksəlməsinə gətirib çıxarmışdır; metal-modifikatorların əlavə edilməsi, əsasən, alkil-ArK-in reaksiya qabiliyyətinin yüksəlməsinə gətirib çıxarır, daha doğrusu, inisiatorların iştirakı ilə baş verən reaksiyaların payı yüksəlir.

Alınmış nəticələr əvvəlcədən fikir bildirmək qabiliyyətinə malikdir və metalı seçərək oksikrekinq prosesinin kəmiyyət və keyfiyyət göstəricilərini tənzimləməyə imkan verir.

- karbohidrogen qazın çıxımı;
- I fraksiyanın çıxımı;
- II fraksiyanın çıxımı;
- OTSM çıxımı.

- ↑ - artırır;
- ↓ - azalır;
- ≈ - dəyişmir
- \*STK nisbətən

1	4	5	6	7	8	9	2	
3	12	13	14	15	16	17	10	
11	20	21	<b>Ti</b>				18	
19	30	31	<b>V</b>				25	
	37	38	<b>Cr</b>				34	
	47	49	<b>Fe</b>				35	
	55	56	<b>Co</b>				36	
		39	<b>Mo</b>				43	
		40	<b>Ni</b>				44	
		41	<b>Cd</b>				45	
		50	<b>W</b>				53	
		51					54	
		72					75	
		73					76	
		79					84	
		80					85	
		81					86	
		82					106	
		83					107	
		88					108	
		89-103					109	
		104					110	

**Şəkil 20. Modifikatorun təbiətinin vakuüm qazoyunun oksikrekinqi prosesinin göstəricilərinə təsiri\***

## 4. SEOLİT- VƏ Me/STK-nın FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

### Struktur xassələri

Rentgenfaza analizi ilkin katalizatorun fojazit seolit strukturuna aid olduğunu təsdiq etmişdir. Modifikasiya olunmuş Me/STK-nın ilkin katalizator ilə faza diaqramlarının müqayisəsi müəyyən etməyə imkan vermişdir ki, modifikatorun əlavə olunması silisium-oksigen seolit karkasında  $\text{Si}^{4+}$  kationların heteroyüklü izomorf əvəzlənməsini baş verir, hansı ki, turşu-əsas xassələrinin gücləndirilməsinə gətirib çıxardır. Belə ki, istisna olmadan bütün nümunələr üçün, lakin müxtəlif dərəcələrdə modifikatorların əlavə edilməsindən sonra seolit nümunələrinin difraktoqramlarında difraksiya bucaqlarının dəyişməsi qeydə alınmışdır ki, bu da promotorlaşdırıcı agentlərin, onların seolit karkasına daxil olmasının təsiri altında seolit kristal qəfəsinin strukturunun transformasiyasını göstərir. Modifikatorun təbiətindən asılı olaraq özəyin parametrlərinin dəyişmə dərəcəsi (refleks qəfəsi parametrlərinin mövcud dəyişikliklərinin miqdarının ümumi miqdarına nisbəti kimi hesablanmışdır) şəkil 21-də nümayiş etdirilmişdir. Qeyd olunmuş dəlillərdən görüldüyü kimi, o, seçilmiş elementlərin ion ( $E^{2+}$ ) və atom ( $E^0$ ) radiuslarına görə simbat dəyişir: mis üçün 11.8%-dən titan üçün 55.6%-ə qədər.

Dəmir özəyinin parametrlərinin dəyişmə dərəcəsi 57.2% təşkil etmişdir, bu göstərici titandan müəyyən qədər yüksəkdir ki, bu da bizim fikrimizcə, sonuncunun halında 3 valentli, dəmirdə isə 2 valentli ionun üstünlük təşkil etməsi ilə əlaqədardır. Ümumi tendensiyaya nisbətən vanadium özəyinin parametrlərinin aşağı dəyişmə dərəcəsi xrom və titana nisbətən daha aşağı ion ( $E^{2+}$ ) və atom ( $E^0$ ) radiusları səbəbindən gözlənilməz hesab edilmir.

Modifikatorların təsiri altında STK nümunələrinin strukturunda dəyişikliklərə müstəvilərarası məsafənin dəyişməsi təsir göstərir.

Müstəvilərarası məsafənin qiyməti əlavə edilən elementlərin radiusuna simbat artır (ilkin STK-ya nisbətən), aşağıdakı ardıcılıq üzrə dəyişir ( $2\Theta = 6.368\text{Å}$  refleksi üçün integral intensivliyin ən yüksək qiymətinə malik olan kimi):

Periodlar		Qruplar								
		I	II	IV	V	VI	VIII			
4	Cu = 11,8% $Cu^{2+} = 0,73$ $Cu^{\delta} = 1,19$		Ti $Ti_{ox} = 55,6\%$ $Ti^{2+} = 0,86$ $Ti^{\delta} = 1,48$	V $V_{ox} = 26,9\%$ $V^{2+} = 0,79$ $V^{\delta} = 1,40$	Cr $Cr_{ox} = 41,2\%$ $Cr^{2+} = 0,90$ $Cr^{\delta} = 1,45$		Fe $Fe_{ox} = 57,2\%$ $Fe^{2+} = 0,78$ $Fe^{\delta} = 1,28$	Co $Co_{ox} = 40,1\%$ $Co^{2+} = 0,75$ $Co^{\delta} = 1,18$	Ni $Ni = 20,8\%$ $Ni^{2+} = 0,69$ $Ni^{\delta} = 1,14$	
5		Cd $Cd = 9,1\%$ $Cd = 0,95$ $Cd^{\delta} = 1,18$			Mo $Mo_{ox} = 52,2\%$ $Mo^{2+} = 0,69$ $Mo^{\delta} = 1,52$					
6					W $W_{ox} = 56,7\%$ $W^{2+} = 0,66$ $W^{\delta} = 1,36$					

**Şəkil 21. Modifikatorun təbiətinin özəyin parametrlərinə təsiri**

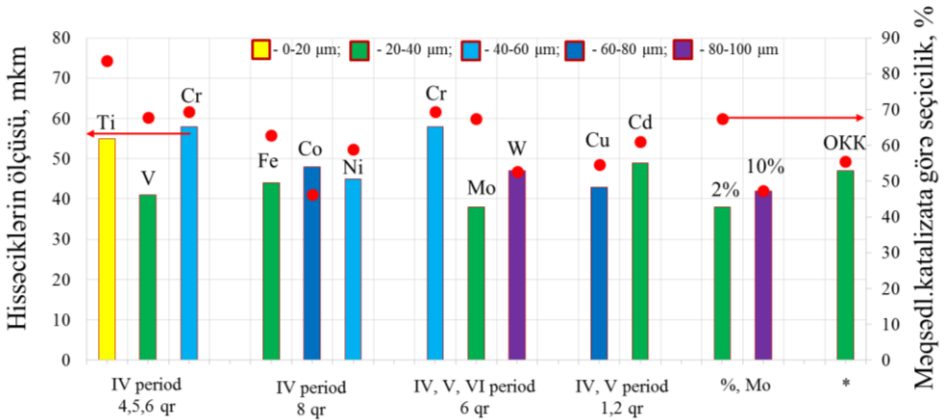
$V > Cr > Fe > W > Ni > Cd > Mo (2\%) > Co = STK$ .

Bununla yanaşı, piklərin aşağı bucaq tərəfə sürüşməsi müşahidə edilmişdir. Bu dəlillər seolit karkasının pozulmasının mövcudluğunu, məhz elementar özəyin parametrlərinin yüksəlməsini göstərir.

Molibden nümunəsində modifikatorun miqdarının artması müstəvilərarası məsafənin əhəmiyyətli dərəcədə azalmasına gətirib çıxarır ki, bu da struktur qarışıqlarının qatılığı və Me/STK-nın strukturu arasında birbaşa asılılığı göstərir. RFA dəlillərinə görə, modifikasiya olunmuş nümunələrin tərkibində fojazit, kaolin və uyğun oksid-modifikator fazaları ilə yanaşı, 10%-li molibdentərkibli nümunədə yeni birləşmənin – alüminium molibdatın  $Al_2(MoO_4)_3$  əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir. OKP göstəricilərinin analizi bütün nümunələri 3 kateqoriyaya ayırmağa imkan vermişdir: 1 – bunlar üçün OKP azalmışdır (Ni, V, W); 2 – artmışdır (Fe, Co, Mo, Cr); 3 – dəyişməz olaraq qalmışdır (Cd). SEM nəticələri əsasında ehtimal etmək olar ki, nikel, vanadium və volfram üçün OKP-nin göstəricilərinin azalması hissəciklərin dispersliyinin yüksəlməsi ilə əlaqədar deyildir ki, bu da adətən katalizatorun aktiv səthinin yüksəlməsinə və uyğun olaraq, OKP göstəricisinin yüksəlməsinə gətirib çıxarır, onlarda defektlərin qatılığının yüksəlməsi ilə əlaqədardır. Eyni zamanda, OKP qiymətinin artması və kadmium misalında bu göstəricinin praktiki dəyişikliyin olmaması həndəsi böyüməni və kristalların ölçülərinin artmasını göstərir ki, bu da SEM dəlilləri ilə üst-üstə düşür.

## Tekstur xassələri

SEM-in istifadə olunması ilə alınmış dəlillər sferik formanın saxlanması zamanı modifikasiya olunmuş nümunələrin hissəciklərinin ölçülərinin dəyişməsinə göstərir. Modifikasiya olunmuş STK nümunələrinin morfoloji xüsusiyyətləri barədə dəlillərdən istifadə edərək biz onları həmin katalitik sistemlərin nümayiş etdirdikləri aktivliyi ilə müqayisə etmişik (şəkil 22). Təqdim olunan dəlillər bu nəticə çıxarmağa imkan verir ki, yüksək katalitik aktivliyin nümayiş etdirilməsi üçün modifikasiya olunmuş STK-nın əksər üstünlükdə (ən azı 55%) ölçüləri 60 mkm-ə qədər olan hissəciklərdən ibarət olması lazımdır. Hissəciklərin dispers sırada fərqləri modifikatorların prekursor fazaları və kimyəvi oxşar STK arasında qarşılıqlı təsir dərəcəsinə fərqlər ilə əlaqədar ola bilər.



**Şəkil 22. Məqsədli fraksiyalara görə selektivlik və üstünlük təşkil edən hissəcik ölçülərinin modifikatorun təbiəti ilə qarşılıqlı əlaqəsi**

## Termiki xassələr

Bütün nəzərdən keçirilən nümunələrdə iki sahənin mövcudluğu müəyyən edilmişdir. Birincisi – kimyəvi birləşmiş suyun kənarlaşması ilə əlaqədar olan yaxşı ifadə edilmiş simmetrik endotermik pikdir. İkinci sahə 280-690° intervalında maksimumlar ilə ikiqat örtülmüş ekzotermiki effekt hesab edilir.



İki ekzo-effekt arasında DTA əyrisində əyilmə nöqtələrinin mövcudluğu nümunələrin səthi üzərində məhsulun mövcudluğunu göstərir ki, onların da oksidləşməsi dar temperatur intervalında toplanmış və DTA əyrisində bir-birinə yaxşı yerləşmiş termiki effektlərə (II ekzo- və III ekzo-) səbəb olur. Bu iki ekzotermiki effekt keyfiyyət tərkibinə görə müxtəlif olan sıxlaşma məhsulları komponentlərinin mövcudluğunu sübut edir (278-600°C intervalında oksidləşdirici sıxlaşma məhsulları – OSM və 377-831.2°C intervalında, tərkibində oksigen olmayan sıxlaşma məhsulları – SM). KK-da iştirak edən katalizator nümunələrinin termiki analiz dəlilləri, həmçinin tərkib hissəsi oksigen hesab edilən OKK prosesində iştirak edən katalizator nümunələri üçün müəyyən edilmiş sıxlaşma məhsullarının tərkibi oxşar interpretasiya üçün əsas hesab edilir.

OSM-nın KC-qrup xarakteri barədə biz müəyyən əminlik dərəcəsi ilə mülahizə yürüdə bilərik. Belə ki, Cd-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-tərkibli nümunələrdə II ekzo-effektin temperatur intervalı (550°C-yə qədər) – SM-nın tərkibində lakton qruplarının, W-, V-, Ti-, Cr-, Mo-nümunələrdə həm lakton, həm də anhidrid qrupların mövcudluğunu sübut edir. Mövcud ekzotermiki pikin maksimumu həmçinin hər 2 qrup üçün müxtəlif qiymətə malikdir: W-, V-, Ti-, Cr-, Mo- üçün 446-482°C, Cd-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-tərkibli nümunələr üçün 482-501°C. İkinci ekzotermiki effektdə (III ekzo-) anhidrid qrupların yanmasının KK (tərkibində OTB ) zamanı əmələ gələn SM üçün xarakterik olana nisbətən kifayət qədər daha aşağı temperatur hədlərində baş verməsi onu göstərir ki, W-, V-, Ti-, Cr-, Mo- iştirakı ilə sonuncular faktiki olaraq əmələ gəlmir. Bu dəlillər katalizatın komponent tərkibi, xüsusilə, OTB-nin miqdarı ilə üst-üstə düşür.

Oksid katalizatorlarının səthi üzərində karbonat və karboksilat tipli strukturların mövcudluğu doymamış oksigentərkibli karbohidrogenlərin möhkəm dönməyən adsorbsiyasının nəticəsi hesab edilir ki, bunlar da sonradan dərin oksidləşmə məhsullarına çevrilirlər. Həmçinin qismən oksidləşmiş strukturların sonradan yenidən oksidləşməsi oksidləşmə məhsullarının əmələ gəlməsinə töhfə verə bilər.

Heterogen katalitik oksikrekinqdə iştirak edən işlənmiş STK nisbətən daha yüksək, asimmetrik və temperatur şkalasına görə güclü

əyilmiş III-ekzotermiki effektdə malikdir. Bu, çox böyük ehtimalla katalizator səthi üzərində qalan çöküntülərin tərkibində oliqomer və/və ya polikondensləşmiş aromatik molekulaların davamlı oksigeninin mövcudluğu ilə əlaqədar olan oksidləşmə prosesinin zəif baş verməsini göstərir. Bu termiki effektdən asılı olaraq STK nümunəsinin kütlə itkisi həmçinin bütün nəzərdən keçirilənlər içərisində ən yüksək (12.0% küt.) hesab edilir.

Katalizator layının uzunluğu boyunca koksun paylanması üzrə müşahidələr müəyyən etməyə imkan vermişdir ki, modifikatorun təbiətindən asılı olmayaraq oksikrekinq prosesində kokslaşma ardıcıl marşrut üzrə baş vermişdir (reaktorun hündürlüyü boyunca koks çöküntülərinin artan profili katalizatorun səth təbəqəsində OSM-nın yenidən intensiv oksidləşməsinin baş verməsini istisna etmir. OKK prosesindən fərqli olaraq, ənənəvi KK şəraitində reaktorun hündürlüyü boyunca koksun paylanması azalan profilə malikdir).

### **Oksikrekinq katalizatorlarının turşu-əsasi mərkəzləri barədə məsələlərə**

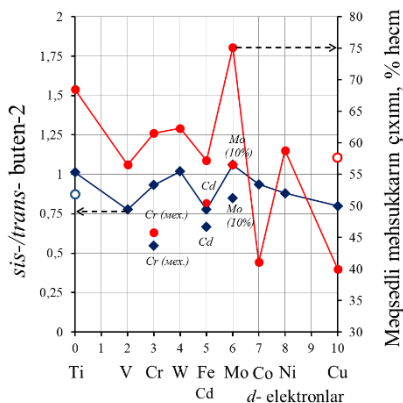
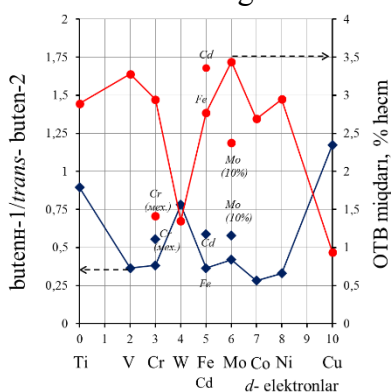
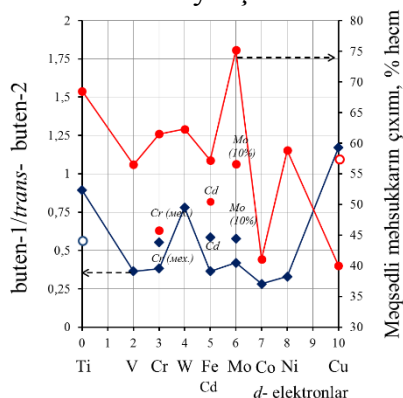
Aparılmış tədqiqatlar çərçivəsində buten-1-in izomerləşməsi prosesində STK və modifikasiya edilmiş Me/STK-nın aktivliyi öyrənilmiş, həmçinin alınmış təcrübə dəlillərinin OKK nəticələri ilə müqayizəli analizi aparılmışdır. *Sis-/trans*-buten-2-nin nisbətində *d*-elektronların sayından asılılıq əyrisinin xarakteri *d*-elektronların sayından asılı olaraq məqsədli fraksiyaların çıxımına (aktivlik ölçüsü kimi) oxşardır (şəkil 23,a). *Sis-/trans*-buten-2-nin nisbəti vahidə yaxın qiyməti alınmış nümunələr aşkar ifadə edilmiş brensted turşuluğuna malikdir – bunlar titan, xrom, volfram, molibden və kobaltdır.

Buten-1/*trans*-buten-2 nisbətində qiyməti həm ümumi izomerləşmə aktivliyi barədə, həm də lyuis turşuluğu barədə informasiya almağa imkan verir (şəkil 23,b). Mis ən aşağı izomerləşmə aktivliyinə malikdir. Titan və volfram aşkar ifadə edilmiş lyuis turşuluğuna malikdir.

Diqqəti o cəlb edir ki, titan və volfram konkret bir tip turşuluğa deyil, hər iki turşuluğa eyni müsbət təsir göstərir, halbuki molibden yalnız brensted turşuluğuna müsbət təsir göstərir. Bu zaman məhz

həmin üç modifikatorun aktivlik göstəriciləri nisbətən daha yüksək, molibden isə ən yüksək hesab edilir. Nəticə budur ki, yekun nəticədə karbonium-ion mexanizmi məqsədli maye fraksiyaların çıxımına nisbətən daha yüksək töhfə verir. Ola bilər ki, titan və volframda hər iki tip turşuluğun mövcudluğu müəyyən rəqabətə gətirib çıxarır, bunun nəticəsində onlarda aktivlik göstəricisi aşağıdır. Brensted turşuluğunun həlledici payının dolayı sübutu məqsədli fraksiyaların çıxımına görə titan, volfram və molibdendən sonra xromun (lyuis turşuluğuna malik deyil) aktivlik göstəricisi hesab edilir.

Qeyd edilmişdir ki, yüksək buten-1/*trans*-buten-2 nisbət qiymətinə malik olan katalizatorlar oksidləşmə proseslərində yüksək aktivlik nümayiş etdirirlər ki, bu da OKK şəraitində OTB-nin əmələ gəlməsi ilə müşayiət olunur (şəkil 23,c). OTB-nin çıxımının *d*-elektronların sayından alınmış asılılığı (şəkil 17) ikipikli Dauden və s. “mənzərəsi” ilə yaxşı üst-üstə düşür. OTB-nin əmələ gəlməsi

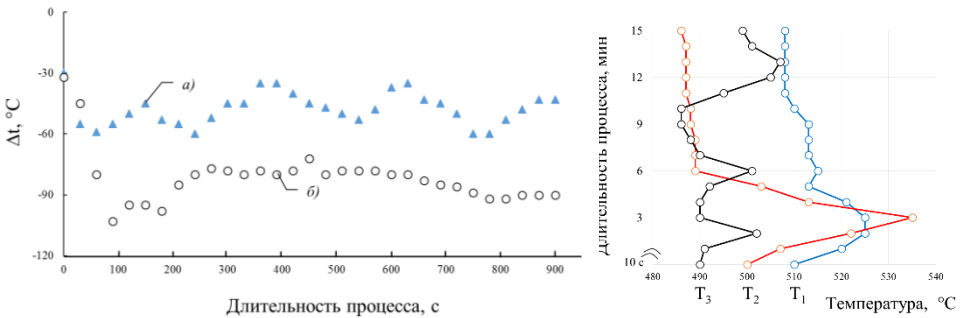


**Şəkil 23. *Sis*-/*trans*-buten-2 (a, c) və buten-1/*trans*-buten-2 (b) nisbətinin *d*-elektronların sayından asılılığı (əsas ox). Köməkçi ox üzrə məqsədli fraksiyaların və KCC-nin çıxımının *d*-elektronların sayından asılılığı verilmişdir.**

reaksiyalarında  $d$ -elektronların sayından asılı olaraq modifikatorların aktivliyinin dəyişməsi barədə dəlillər müəyyən etməyə imkan vermişdir ki, maksimal göstərici  $d^2$ - $d^3$  (vanadium və xrom),  $d^6$  (molibden) və  $d^8$  (nikel) elektron konfigurasiyalı elementlərdə alınmışdır; minimal aktivlik sıranın başlanğıcında ( $d^0$ , titan), mərkəzində ( $d^4$ , volfram) və sonunda ( $d^{10}$ , mis) yerləşən elementlər üçün müəyyən edilmişdir. Məhz modifikatorların elektron quruluşu oksidləşmə-reduksiya mexanizmi üzrə baş verən reaksiyalarda onların aktivliyinə cavabdehdir. Alınmış nəticələr kristal sahəsi nəzəriyyəsinə əsasən interpretasiya olunur və keçid metalların  $d$ -orbitallarının simmetriyasının nəticəsi hesab edilir.

### Vakuum qazoylunun katalitik oksikrekinqi zamanı baş verən səth-həcm mərhələlərinin və reaksiyaların mümkün mexanizmlərinin xüsusiyyətlərinin müzakirəsi

Sərbəst kalorimetriya üsulu ilə alınmış nəticələr (şəkil 24) müəyyən etməyə imkan vermişdir ki, OKK prosesi heterogen-homogen mexanizm üzrə baş verir, belə ki, ilk 200 saniyədə baş verən STK-nın



### Şəkil 24. VQ-nun OKK prosesinin müddətində və oksigenin verilmə yerindən (a) və temperatur dinamikasından (b) asılı olaraq $\Delta t$ -nin dəyişməsi

a – oksigenin yuxarıdan verilməsi, təbəqə üzərində sərbəst həcmənin mövcudluğu; b – katalizator təbəqəsinin ortasından oksigenin verilməsi;

b – VQ-nun OKK prosesi gedişində katalizator təbəqəsi üzərində ( $T_1$ ), mərkəzdə ( $T_2$ ) və onun aşağı hissəsində ( $T_3$ ) sərbəst həcmdə

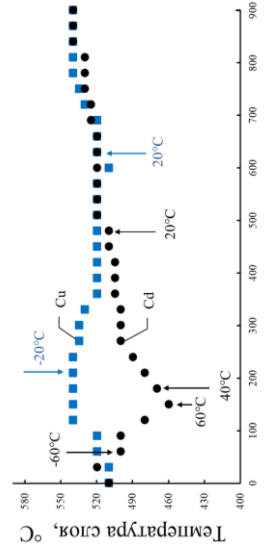
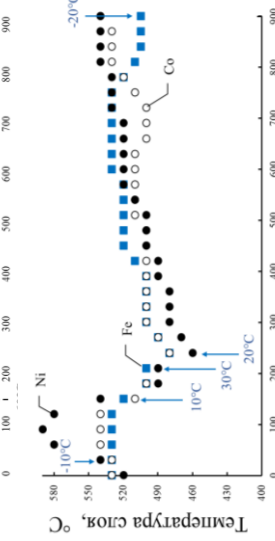
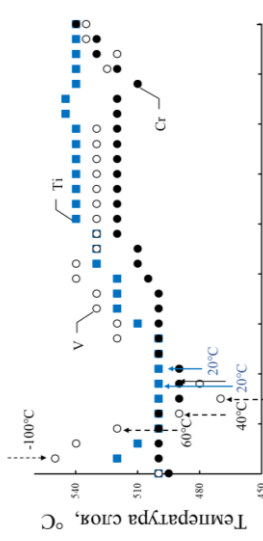
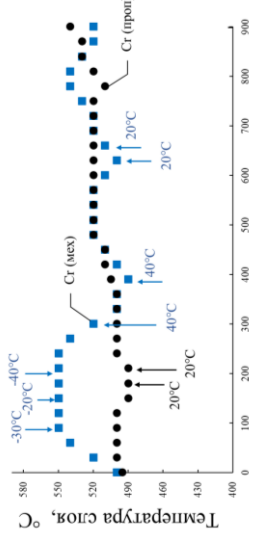
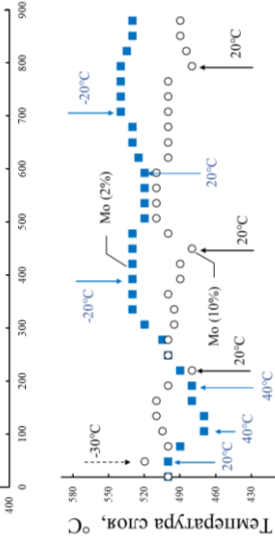
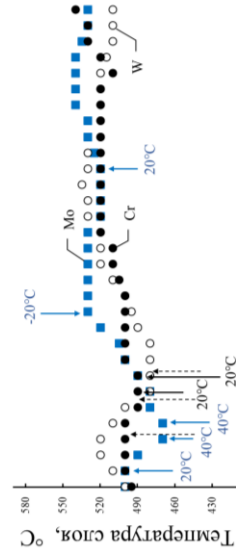
səthinin qızması prosesin heterogen mərhələlərinin üstünlük təşkil etməsini göstərir, halbuki 200 saniyədən yuxarı müddətdə  $\Delta t$ -nin praktiki eksponensial artması müşahidə olunur (qaz həcminin qızması) ki, bu da homogen mərhələlərin payının yüksəlməsini sübut edir. Yan şüser vasitəsilə oksigenin verilməsi zamanı baş verənlərin xarakteri 1% OKK ilə oxşardır, lakin fərq ondan ibarətdir ki, reaksiya sərbəst həcmnin və katalizator alyının temperatur fərqi demək olar ki, ikiqatdır. Əyrinin xarakteri heterogen oksidləşməni göstərir, lakin aşağı intensivliklə baş verən (şəkil 24,a).

3 zonada: sərbəst həcmdə katalizator təbəqəsi üzərində, mərkəzdə və onun təbəqəsinin aşağı hissəsində götürülmüş temperatur göstəriciləri (şəkil 24,b) onu göstərir ki, VQ-nun katalitik oksikrekinqi gedişində katalizator qeyri-stasionar vəziyyətdə olur – dəyişən dezaktivləşmə aktivlik dövrü ilə əvəz olunur.

Sərbəst kalorimetriya üsulu ilə alınmış nəticələr müxtəlif katalizatorlarda  $\Delta t$ -nin güclü fərqlərini müəyyən etməyə imkan vermişdir (şəkil 25). Belə ki, səthin qızması aşağıdakı sıra üzrə azalmışdır:

Ni > Co, Fe, V, Cd >> Mo > W >> Ti >> Cu, Cr  
60°C            50°C            30°C    20°C    0°C    (-30), (-40)°C

Bu, belə bir nəticəyə gəlməyə imkan vermişdir ki, həmin katalizatorların iştirakı ilə VQ-nun oksikrekinqi zamanı heterogen mərhələlərin payı əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir, məhz ilk 5 metalın (Ni, Co, Fe, V, Cd) iştirakı ilə OTB-nin əmələ gəlməsi ilə müşayət olunan oksikrekinq zamanı heterogen mərhələlərin payı son 2 (Mo, W) metalın iştirakı zamanı alınandan çoxdur. Ti iştirakı ilə heterogen mərhələlərin payı, böyük ehtimalla, minimuma endirilmişdir, Cu və Cr üçün isə ümumiyyətlə yoxdur. Mexaniki qarışdırma üsulu ilə xromun əlavə edilməsi həmçinin homogen mərhələnin heterogen mərhələ ilə əvəz edilməsinə gətirib çıxarmışdır. Bizim fikrimizcə, temperatur pulsasiyalarının, “histerezisin” miqdarı əsasən zəncir daşıyıcılarının səthi arasında reaksiyalar, molekulyar məhsulların desorbsiyası, modifikatorun təbiətindən asılı olaraq heterogen qırılma effektivliyinin dəyişməsi, katalizator səthinin xassələrinin qeyri-stasionarlığı ilə müəyyən edilir.



Длительность процесса, мин

Длительность процесса, мин

**Şəkil 25. Modifikatorun təbiiyindən asılı olaraq katalizator təbəqəsinin müvafiqəti temperatur profili:** a-Ti, V, Cr, b-Fe, Co, Ni, c-Cu, Cd, ç - Mo, W, Cr., d – modifikatorun – molibdenin miqdarı (2 və 100%), e – modifikatorun əlavə edilmə üsulu

Mövcud tədqiqatın gedişində müəyyən edilmiş dəlillər tədqiq edilən 10 metal oksidlərini oksikrekinq gedişində reaksiyaların baş vermə sahəsinə görə uyğun mexanizmlər ilə üç qrupa ayırmağa imkan vermişdir:

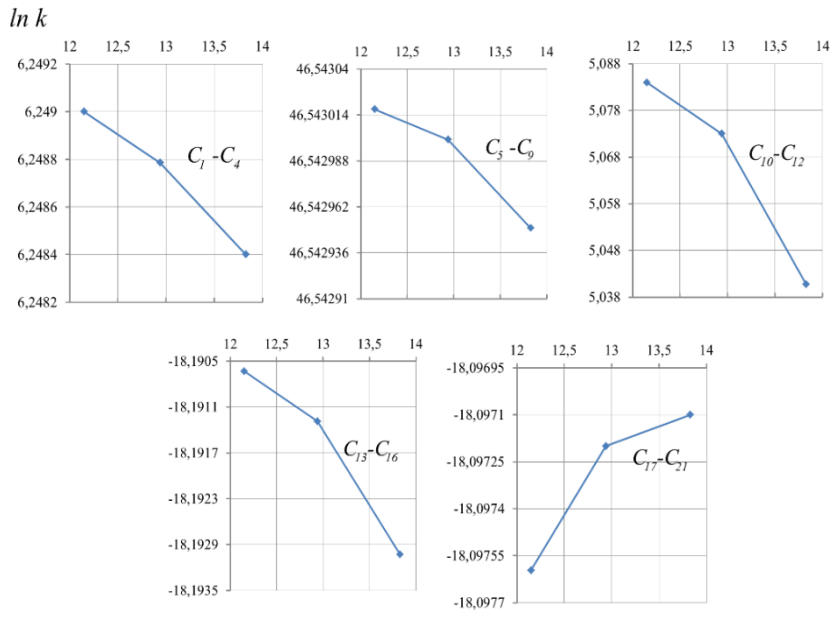
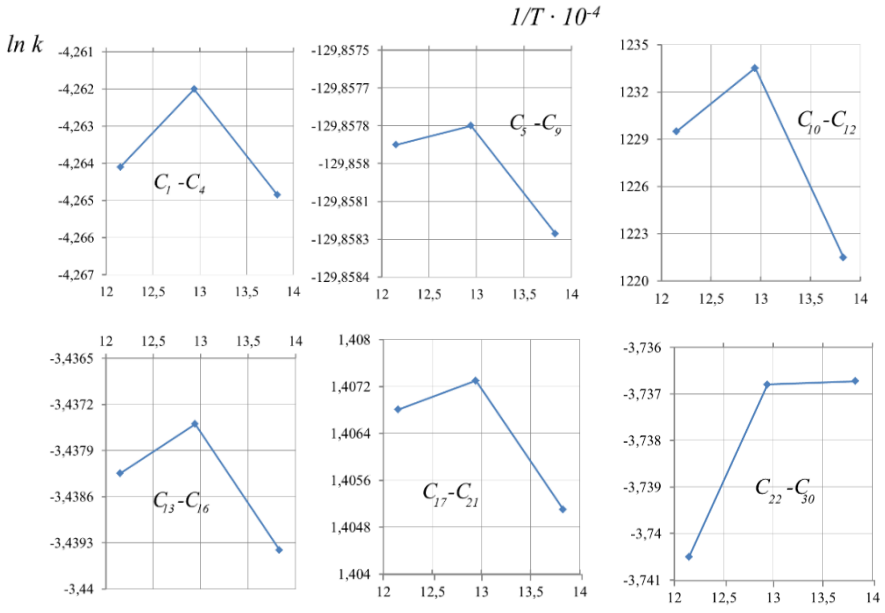
- I. heterogen – Ni-, Co-, Fe-, V- və Cd/STK iştirakı ilə;
- II. heterogen-homogen – Mo-, W- və Ti/STK iştirakı ilə, belə ki, sonuncunun iştirakı ilə homogen mərhələlərin aşkar üstünlüyü ilə;
- III. homogen – Cu- və Cr/STK iştirakı ilə.

Bu nəticələr ehtimal etməyə imkan vermişdir ki, ehtimala görə məhz “söndürülmüş” səth VQ-nun oksikrekinqi prosesində Cu- və Cr/STK-nın nisbətən aşağı aktivliyinin səbəbi hesab edilir

## **5. RİYAZİ STATİSİKA ÜSULU İLƏ VQ-nun KATALİTİK OKSİKREKİNQİNİN TƏDQIQ EDİLMƏSİ, DİNAMİKİ KİNETİK MODELİN İŞLƏNİB HAZIRLANMASI**

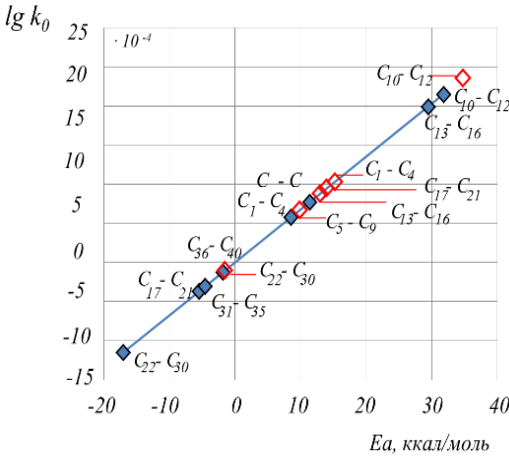
VQ-nun və onun OKK məhsullarının komponent tərkibinin mürəkkəbliyini nəzərə alaraq, bütün karbohidrogenlər karbon atomlarının sayına uyğun olaraq 8 dar fraksiyaya ayrılmışdır: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub>, C<sub>17</sub>-C<sub>21</sub>, C<sub>22</sub>-C<sub>30</sub>, C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> və C<sub>36</sub>-C<sub>40</sub>. C<sub>1</sub>-dən C<sub>21</sub>-ə qədər fraksiyalar məqsədli məhsul kimi seçilmişdir [46-48,47,57].

“Zeldoviç əyriləri” (şək.26) yuxarıda deyilənlərin doğruluğunu sübut edir və yalnız katalizator həcmi və ya yalnız səthinin birmənalı payını istisna edərək, reaksiyaların bigə homogen-heterogen mexanizmini sübut edir. Temperaturun 550°C-yə qədər yüksəlməsi zamanı zahiri aktivləşmə enerjisinin kəskin artması bunu göstərir, daha doğrusu, bütün fraksiyalarda və C<sub>17</sub>-C<sub>40</sub> karbohidrogenlərində OTB-nin əmələ gəlməsi praktiki olaraq “söndürülmüş” katalizatorada radikalların iştirakı ilə baş verir ki, bu da prosesin heterogen mərhələlərinin sürətinin düşməsinə gətirib çıxarır.



**Şəkil 26. Karbohidrogenlərin əmələ gəlmə sürətləri sabitinin əks temperaturdan asılılığı**





**Şəkil 27. STK üzərində vakuüm qazoylunun oksikrekinqi zamanı kompensasiya effekti:**

- ◆ - karbohidrogenlər,
- ◇ - OTB.

Aktivləşmə enerjisinin alınmış qiymət dəlilləri və qrafiklərin (şəkil 26, a) analizi əsasında OTB-nin əmələ gəlməsi prosesinin baş verdiyi aşağıdakı sahələri ayırmaq olar: kinetik və diffuziyadaxili arasında aralıq sahədə  $C_1-C_4$ ,  $C_{13}-C_{16}$  və  $C_{17}-C_{21}$ .  $C_5-C_9$  fraksiyaları diapazonunda OTB-nin əmələ gəlməsi OTB-nin əmələ gəlməsi diffuziyadaxili və diffuziyarası sahələr arasında xarici keçid sahəsində baş verir.  $C_{22}-C_{30}$  ağır xammal fraksiyasında OTB-nin əmələ gəlmə reaksiyalarının sürət sabitlərinin müşahidə olunan temperatur asılılığı əyrisi onu göstərir ki,  $500^\circ\text{C}$  temperaturda proses əsasən temperaturun  $550^\circ\text{C}$ -yə yüksəlməsi zamanı xarici-kinetik sahəyə keçidi ilə xarici diffuziya sahəsində limitləşir.

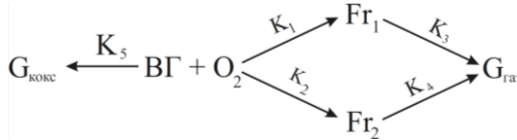
Arrenius koordinatında qurulmuş məqsədli və ilkin fraksiyalarda karbohidrogenlərin əmələ gəlmə reaksiyalarının müşahidə olunan sürət sabitlərinin temperatur asılılığı əyriləri şəkil 26 b-də göstərilmişdir. Reaksiyaların aparılma şəraitinin dəyişməsi ilə onların baş vermə sahələrinin necə dəyişdiyini nəzərdən keçirək [46-48,47,57]:

- bütün temperatur intervalında  $C_1-C_9$  məqsədli fraksiyaların əyriləri  $500^\circ\text{C}$ -də kiçik əyilmə ilə praktiki düzxətli şəkllə
- malikdir, bunun əsasında ehtimal olunur ki, həmin karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi diffuziya ilə limitləşir; temperaturun dəyişməsi əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərmir – temperaturun  $550^\circ\text{C}$ -yə qədər yüksəlməsi ilə proses xarici diffuziya ilə tormozlanmağa başlayır;

- iki C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> fraksiyaların ayrılmasının xarakteri praktiki olaraq həmçinin oxşardır – 450-500°C temperaturda proses 550°C-yə qədər temperaturun yüksəlməsi ilə daxili-keçid sahəsinə keçərək kinetik sahədə baş verir ki, bu da həmçinin diffuziya amilinin güclənməsini göstərir;
- 450-500°C-də C<sub>22</sub>-C<sub>30</sub> fraksiyaların tərkibinə daxil olan yüksəkmolekullu karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi daxili-keçid sahəsində, C<sub>31</sub>-C<sub>40</sub> isə xarici diffuziya sahəsində baş verir; temperaturun yüksəlməsi ilə diffuziyanın təsirinin aradan qalxması müşahidə olunur və C<sub>17</sub>- C<sub>40</sub> yüksəkmolekullu karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi xarici-kinetik sahəyə keçir.

Eksponensial vuruq və aktivləşmə enerjisi arasında xətti asılılıq (şəkil 27) aşkar edilmişdir ki, bu da kompensasiya effektinin mövcudluğunu göstərir.

Kinetik kompensasiya effekti əsasında OKK prosesinin aşağıdakı dinamik kinetik modelini tərtib etmək olar. OKK-nın kinetik sxemi:



$$v \cdot V_{\text{kam}} \frac{d(\alpha S_1)}{dG_{\text{kam}}} = \frac{f_1(K_{01})e^{-\frac{f_1(E_1)}{RT}} K_1 P_1 \sqrt{K_2 P_2}}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5)^2}$$

$$v \cdot V_{\text{kam}} \frac{d(\alpha S_2)}{dG_{\text{kam}}} = \frac{f_2(K_{02})e^{-\frac{f_2(E_2)}{RT}} K_1 P_1 \sqrt{K_2 P_2}}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5)^2}$$

$$v \cdot V_{\text{kam}} \frac{d(\alpha S_3)}{dG_{\text{kam}}} = \frac{f_3(K_{03})e^{-\frac{f_3(E_3)}{RTP_3}} + f_4(K_{04})e^{-\frac{f_4(E_4)}{RTP_4}}}{(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5)^2}$$

burada:  $v$  – həcmi sürət;  $V_{\text{kat}}$  – katalizatorun həcmi;  $P_1$  – qazoylun parsial təzyiqi;  $S_i - i = 1, \dots, 5$  fraksiyalarının əmələ gəlmə selektivliyi;  $R$  – universal qaz sabiti;  $T$  – temperaturdur.

Laboratoriya qurğusunda alınmış və minimallaşdırma funksiyasının  $F_k$  istifadə olunması ilə riyazi statistika üsulları ilə emal edilmiş dəlillər əsasında

$$F_k = \min \sum \left\{ \left[ \frac{(\alpha S_i)^{\vartheta} - (\alpha S_i)^P}{(\alpha S_i)^{\vartheta}} \right]^2 + \left[ \frac{(\alpha S_2)^{\vartheta} - (\alpha S_2)^P}{(\alpha S_2)^{\vartheta}} \right]^2 \right\},$$

heterogen katalizadə kompensasiya effektinin prinsiplərinin istifadə olunması ilə tərtib edilmiş oksikrekinq prosesinin kinetik modelinin sabitlərinin aşağıdakı kəmiyyət qiymətləri alınmışdır:

$$A_1 = 64484; B_1 = 5075; D_1 = 2165; A_2 = 63255$$

$$B_2 = 6590; D_2 = 2530; A_3 = 60220; B_3 = 6040$$

$$D_3 = 2021; A_4 = 70540; B_4 = 7565; D_1 = 3141$$

$$M_1 = 0,000589; \Phi_1 = 4,830; M_2 = 0,000292; \Phi_2 = 16,870$$

$$M_3 = 0,00064; \Phi_3 = 10,316; M_4 = 0,00075; \Phi_4 = 9,656$$

$$\ln K_{\nu c} = 25.00; E_k = 48.650 \text{ ккал / моль.}$$

$K_i$  adsorbsiyalı tarazlıq sabitləri:

$$K_i = K_i^0 e^{\frac{Q_i}{RT}}$$

$$K_1^0 = -6.25; Q_1 = 8.0 \text{ ккал / моль;}$$

$$K_2^0 = -11.75; Q_2 = 3 \text{ ккал / моль;}$$

$$K_3^0 = -8.65; Q_3 = 7.0 \text{ ккал / моль;}$$

$$K_4^0 = -3.46; Q_4 = 7.0 \text{ ккал / моль;}$$

$$K_5^0 = 18.5; Q_5 = 4 \text{ ккал / моль.}$$

Dinamiki kinetik modelin adekvatlığı texnoloji şəraitin məqsədli fraksiyaların çıxımına təsiri üzrə hesabat və təcrübi dəlillərin müqayisəsi yolu ilə, həmçinin xətlərin qiyməti nəzərə alınmaqla yoxlanılmışdır. Alınmış qiymətlər modelin adekvatlığı barədə və VQ-nun oksikrekinqi prosesində alınan fraksiyaların həcmi və keyfiyyətinin planlaşdırılması zamanı, həmçinin prosesin proqnoz və optimallaşdırma hesablarının aparılması zamanı onun istifadə olunma imkanları barədə nəticə çıxarmağa imkan vermişdir.

## NƏTİCƏLƏR

**Heterogen katalizatorların iştirakı ilə vakuum qazoylunun katalitik oksikrekinqi prosesinin elmi və metodoloji əsasları işlənib hazırlanmışdır.**

1. Vakuum qazoylunun katalitik oksikrekinqinin aparılması metodikası işlənib hazırlanmışdır: karbohidrogen xammalı, oksidləşdirici və fleqmatizatorun qatılıq hədləri, həmçinin prosesin təhlükəsiz aparılmasını təmin edən reaksiya qurğusunun prinsipi müəyyən edilmişdir.
2. Prosesin parametrlərindən asılı olaraq məhsulların çıxımının dəyişməsi qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir ki, bu da həmin amillərin təsirini kompleks qiymətləndirməyə imkan verir. Vakuum qazoylunun katalitik oksikrekinqinin aparılmasının perspektivliyi sübut edilmişdir: sənaye krekinq katalizatoru OMNİKAT (STK) iştirakı ilə 550°C-də, 900 s müddətində, 1% oksidləşmə dərəcəsində, katalizator ilə 1.7 s kontakt müddətində çevrilmə dərəcəsi 71.8% (həcm) təşkil etmişdir. Aşkar edilmişdir ki, temperatur və oksidləşmə dərəcəsi vakuum qazoylunun çevrilmə dərəcəsinə və reaksiya məhsullarının çıxımına eyni təsir göstərir, halbuki temperatur və kontakt müddəti – bir-birinə əks təsir göstərir:
  - 195(200)-300°C fraksiyasının ən yüksək çıxımı (33.7%) prosesin 500°C temperaturunda, 600 s müddətində, 1% oksidləşmə dərəcəsində, 1.7 s kontakt müddətində əldə olunmuşdur;
  - karbohidrogen qazının maksimal çıxımı (35.1% həcm) prosesin 500°C temperaturunda, 900 san müddətində, 2% oksidləşmə dərəcəsində, 1.7 s kontakt müddətində qeydə alınmışdır.
3. İlk dəfə olaraq 10 oksid-modifikatorun skriningi aparılmışdır: Cu, Ti, V, Cr, Fe, Co Ni, Cd, Mo və W. Katalitik sistemlərin təsirində əsas fərqlər aşkar edilmişdir. Alınmış dəlillər üzrə aktivlik sırası qurulmuşdur (şəffaf fraksiyaların ümumi çıxımına görə): Mo > Ti > Cr > Ni > Fe > W > V > Cd > Co > Cu.
4. İlk dəfə olaraq göstərilmişdir ki, oksikrekinq prosesinin şəraitinin və katalitik sistemlərin tərkibinin seçilməsi məqsədli fraksiyaların

- keyfiyyətə karbohidrogen tərkibini müəyyən etməyə imkan vermişdir: vakuum qazoylunun katalitik oksikrekinqinin məqsədli maye məhsullarında alkanlar, oksigentərkibli və aromatik karbohidrogenlərin paylanması qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, oksigentərkibli birləşmələrin əmələ gəlməsi cəhətdən Me/STK nümunəsi STK-ya nisbətən az aktiv hesab edilir.
5. İlk dəfə müəyyən edilmişdir ki, Cr/STK, W/STK və Fe/STK katalitik sistemlərinin iştirakı ilə VQ-nun oksikrekinqi azkükürlü maye məhsulların alınmasının effektiv prosesi hesab edilir – dibenztiofen və onun C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> homoloqlarının miqdarı 97.39% (nisb.) azalmışdır.
  6. Katalitik sistemlərin katalitik, fiziki-kimyəvi və turşu-əsassı xassələri arasında əlaqə müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, modifikatorların katalitik aktivliyini müəyyən edən əsas amillər silisium-oksigen çərçivəsinin struktur dəyişmə dərəcəsidir və baza kationun metal-oksigen rabitəsinin möhkəmliyi hesab edilir.
  7. Əlavə olunan modifikatorların katalitik sistemlərin turşu-əsassı xassələrinə təsirinə və onların nümayiş etdirdiyi aktivliyinə görə onların təsnifatı aparılmışdır: lyuis turşuluğunun yüksəlməsinə gətirib çıxaran – bunlar, Ti və W; brensted turşuluğunu gücləndirən – Ti, W və Mo; hər hansı dəyişikliklərə gətirib çıxarmayan – Cr, Co, V, Ni, Fe, Cd və Cu. Birinci və qismən ikinci qrup modifikatorların əlavə edilməsi oksikrekinqdə katalizatorun aktivliyinə müsbət təsir göstərmişdir.
  8. Prosesin şəraitindən asılı olaraq temperatur profilləri müəyyən etməyə imkan vermişdir ki, STK iştirakı ilə vakuum qazoylunun katalitik oksikrekinqi qeyri-stasionarlıq şəraitində baş verir, 500°C-də temperatur “pəncərəsi” müşahidə olunur, bu zaman homogen və heterogen mərhələlərin payı praktiki oxşardır, oksigentərkibli birləşmələrin çıxımı isə maksimaldır. Müxtəlif modifikatorların istifadə olunması zamanı temperatur profillərinin analizi aşkar etməyə imkan vermişdir ki, vakuum qazoylunun oksikrekinqi prosesinin yüksək aktivliyi elə sistemlər üçün xarakterikdir ki, bu zaman prosesin səth-həcm mexanizmi üzrə baş verir.

9. STK-nın istifadə olunması zamanı vakuum qazoylunun katalitik oksikrekinqi prosesinin kinetik və aktivləşmə parametrləri müəyyən edilmişdir. Kompensasiya effektinin mövcudluğu müəyyən edilmişdir.

### **Tədqiqatların əsas nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə nəşr edilmişdir:**

1. Абуль-Футух, Т.М. Проблемы производства экологически чистых бензинов / Т.М.Абуль-Футух, Э.А.Гусейнова, К.Ю.Аджамов //НАНА, Журнал химических проблем, - Баку: - 2010. №3,-С.394-405.
2. Абуль-Футух, Т.М. Влияние режима подготовки катализатора крекинга на его эксплуатационные качественные показатели / Т.М.Абуль-Футух, Ф.Ф.Мамедов, Х.М.Джалилова, Гусейнова Э.А. [и др.]// НАНА, Журнал химических проблем, - Баку: - 2011. №3, - С.411-415
3. Zeynalov, E.T. Selitərkibli katalizator üzərində heksanın çevrilməsi/ E.T.Zeynalov, F.Z.Abuzərli, E.Ə.Hüseynova, K.Y.Əcəmov //“Nefin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya” ETİ Elmi əsərləri, - Bakı: - 2013, S.161-163
4. Мурсалова, Л.А. Особенности превращения n-гептана в присутствии цеолитсодержащего катализатора / Л.А.Мурсалова, М.Р.Салаев, Гусейнова Э.А., К.Ю.Аджамов // Научные труды НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», - Баку: - 2013, - С.154-160
5. Мурсалова, Л.А. Каталитический крекинг озонированного сырья / Л.А.Мурсалова, М.Р.Салаев, Гусейнова Э.А., К.Ю.Аджамов //II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», - Новосибирск: - 2014. Т.2, - С.321
6. Мурсалова, Л.А. Превращения n-гексана на катализаторе крекинга / Л.А.Мурсалова, Э.А. Гусейнова, С.Ю.Юсубова, К.Ю.Аджамов // Материалы семинара участников НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», - Баку: - 2014, - С.136-139.
7. Аджамов, К.Ю. Каталитический крекинг вакуумного газойля в присутствии кислорода/ К.Ю.Аджамов, Л.А.Мурсалова, Э.А.Гусейнова //Тезисы докладов VIII Всероссийский

- конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев -2014», - Санкт-Петербург: - 2014, - С.238
8. Мурсалова, Л.А. Каталитический окискрекинг вакуумного газойля / Л.А.Мурсалова, Гусейнова Э.А., К.Ю.Аджамов // АМЕА, Azərbaycan kimya jurnalı, - Баку: - 2014. №3, - С.37-42
  9. Мурсалова, Л.А. Превращения n-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> на цеолитсодержащем катализаторе крекинга/ Л.А.Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю.Аджамов, Т.М.Абуль-Футух /НАНА, Журнал химических проблем, - Баку: - 2014. №4, - С.413-418
  10. Мурсалова, Л.А. Инфракрасные спектры озонированного вакуумного газойля/ Л.А.Мурсалова, Гусейнова Э.А., К.Ю.Аджамов. //Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illiyinə həsr olunmuş neft-kimya sintezi üzrə respublika elmi praktiki konfransın materialları, - Bakı: - Dekabr, 2014, - С.75-80
  11. Мамедов, Н.А. К вопросу о влиянии озона на физико-химические свойства вакуумного газойля/ Н.А.Мамедов, Ш.Ш.Алекберов, У.Б.Рзаева, Л.А. Мурсало [и др.]// Xəzərneft-yataq»-2014, Elmi-təcrübi konfrans, - Bakı: - 2014, - С.296-300
  12. Мурсалова, Л.А. Образование продуктов уплотнения в процессе окислительного каталитического крекинга/ Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, М.Р.Салаев, У.Б.Рзаева [и др.] //НАНА, Тезисы докладов Респ.научной конференции, посвященной 90-летию юбилею акад.Т.Шахтактинского, - Bakı: - 2015, - С.66
  13. Мурсалова, Л.А.. Об озонировании и крекинге вакуумного газойля/ Э.А. Гусейнова, К.Ю. Аджамов, З.М. Микаил-заде [и др.]// Научные труды НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», - Bakı: - 2015.Cild XVI, - С.390-410
  14. Guseinova, E.A. Features of the zeolite containing catalysts of oxidative catalytic cracking by thermal analysis/ Л.А. Мурсалова, E.A.Guseinova, L.A.Mursalova, M.R.Salayev, K.Y.Adzhamov// EuropaCat XII. Abstracts XII European Congress on Catalysis Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources, Kazan: -2015, - pp.1454-1455
  15. Зейналов, Э.Т. Влияние метода активации на активность никелевого катализатора/ Э.Т. Зейналов, Э.А. Гусейнова, Н.Н. Багирова, К.Ю. Аджамов //Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri, - Bakı: - 2016. T.8. №2, - С.72-78

16. Мурсалова, Л.А. Влияние озонирования на элементный состав вакуумного газойля / Л.А. Мурсалова, М.Р. Салаев, Э.А., Гусейнова, К.Ю. Аджамов// Сборник тезисов XI Всероссийской научно-технической конференции "Актуальные проблемы развития НГК России", РГУ им. И.М. Губкина, Москва: - 2016, - С.152
17. Мурсалова, Л.А. Влияние озонирования на поверхностные свойства вакуумного газойля/ Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю. Аджамов, К.Б.Рустамова // Тезисы докладов IX Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, - Баку: - 2016, - С.132
18. Мурсалова, Л.А. Кислотно-основные свойства цеолитсодержащего катализатора крекинга в процессе изомеризации бутен-1 / Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю. Аджамов // Журнал физической химии, - Москва: - 2016. Т.90. №8 - С. 1163-1169
19. Adjamov, K.Y. Research seal products zeolite catalyst oxide cracking of vakuuum gas oil / K.Y.Adjamov, E.A.Guseinova, L.A.Mursalova, M.R.Salayev // XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016),- 2016, - pp.13-15
20. Мурсалова, Л.А. Спектроскопические особенности озонированного вакуумного газойля / Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю.Аджамов //AMEA, Gəncə Regional Elmi Mərkəzinin Xəbərlər Məcmuəsi, AMEA Gəncə Regional Elmi Mərkəzi, - Gəncə: - 2016.№ 3 (65), - С.40-46
21. Мурсалова, Л.А. Сравнительный анализ термической и адсорбционной очистки озонированного вакуумного газойля/ Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю. Аджамов// АМЕА, Kimya problemləri, - Баку: - 2016, №3,- С.277-284
22. Мурсалова, Л.А. Расчет оптимальных условий проведения процесса окислительного каталитического крекинга вакуумного газойля/ Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю. Аджамов//РАНТЕИ, Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri, - Баку: - 2016. Т.18. №3, - С.77-84
23. Mürsəlova, L.A. Ozonlaşdırılmış vakuuum qazoylun katalitik krekinqi / L.A. Mürsəlova, E.Ə.Hüseynova, K.Y. Əsəmov// «Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya» ETİ-nin Elmi əsərləri, - Баку: -Dekabr 2016. Cild XVII, - S.401-406



24. Мурсалова, Л.А. Применение озонлиза для облагораживания сырья каталитического крекинга/ Л.А. Мурсалова, Э.А. Гусейнова, К.Ю. Аджамов// *Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri*, - Баку: - 2017. Cild 9. №1, - С.69-74
25. Mürsəlova, L.A. Oksidləşdirici katalitik krekinq prosesində yaranan sıxlaşma məhsullarının xüsusiyyətləri/ L.A. Mürsəlova, E.Ə.Hüseynova, K.Y.Əcəmov// *Akademik B.Q.Zeynalovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Neftkimya sintezi və mürəkkəb kondensləşmiş sistemlərdə kataliz"* mövz.beyn. elmi-texniki konfrans, - Bakı: - 2017, - S.66.
26. Guseinova, E.A. Investigation of the catalytic cracking process in presence of oxygen and ozone / E.A.Guseinova, K.Y.Adzhamov// *ITWCCST 2017, BAKU, ASOIA, Azerbaijan*, - P.170.
27. Гусейнова, Э.А. О природе активных центров бицеолитного катализатора в процессе (окислительного каталитического) оксикрекинга вакуумного газойля / Э.А.Гусейнова//*Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri*, - Баку: - 2017. Т.9. №3, - С.104-110.
28. Гусейнова, Э.А. Предполагаемые пути превращения вакуумного газойля в условиях окислительного каталитического крекинга (оксикрекинга)/ Э.А.Гусейнова, Л.А. Мурсалова, С.А. Мамедханова, Г.Ч. Дадаева [и др.]// *AMEA, Журнал химических проблем*, - Баку: - 2017(15). 3, - С.283-290.
29. Гусейнова, Э.А. В кн.: Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза Глава 8. Роль каталитического крекинга. Состояние и перспективы развития. Уфа Издательство «Нефтегазовое дело»:., - 2017, - С.179-211.
30. Huseynova, E.A. Influence of ozonolysis on group hydrocarbon and elementary composition of vacuum gas oil / E.A. Huseynova, L.A.Mursalova, N.N.Bagirova, F.A.Khashimov [et al]// *AMEA, Azərbaycan kimya jurnalı*, - Bakı: - 2017.№4, - pp.6-11.
31. Гусейнова, Э.А. Изомеризация н-гексана в присутствии нанесенных титаноксидных катализаторов / Э.А. Гусейнова., М.Р. Салаев, Н.Т. Алиева, К.Ю. Аджамов // *Химия и технология топлив и масел*, - Москва: - 2018. Т.606. №2, - С.8-13.
32. Гусейнова, Э.А. Изомеризация бутен-1 на сульфатированном диоксиде титана / Э.А.Гусейнова, М.Р.Салаев, М.Р.Аль-Баттботти, К.Ю.Аджамов [и др.] // *Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri*, - Баку: - 2018. №3, - С.89-96

33. Салаев, М.Р. Особенности формирования нанесенного диоксида титана на основе рентгенофазовых исследований/ М.Р.Салаев, Э.А. Гусейнова, К.Ю.Аджамов, С.Э.Юсубова [и др.]// Материалы международной научно-практической конференция «Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии-2018», - Курск:- 2018, - С.101-103.
34. Гусейнова, Э.А. Влияние условий оксикрекинга вакуумного газойля на показатели процесса// Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri, - Bakı: - 2018.T.10. №4, - С.82-89.
35. Салаев, М.Р. Влияние добавок сульфат-аниона на фазовый состав и структуру диоксида титана / М.Р. Салаев, Э.А. Гусейнова, М.Р.Аль-Баттботти, К.Ю.Аджамов [и др.] //Журнал прикладной химии, - Москва: - 2018. Т.91. № 6, - С.786-792.
36. Əсəмов, К.Ү. ИК-17-1 katalizatorun iştiraki ilə katalitik krekinq prosesinin tədqiqi / К.Ү.Əсəмов, Е.Ə.Нүсəynova, L.A.Mürsəlova, F.A.Nurəliyeva //AMEA Gəncə Regional Elmi Mərkəzinin Xəbərlər Məcmuəsi, - Gəncə: - 2019. № 1 (75), - S.44-51.
37. Салаев, М.Р. ИК-спектроскопическое исследование сульфат-анионсодержащего оксида титана / М.Р.Салаев, Э.А. Гусейнова, С.Э.Юсубова, М.Р.Аль-Баттботти [и др.]//Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri, - Bakı: - 2019. №3, - S.71-79.
38. Гусейнова, Э.А. Групповой состав ароматических углеводородов в продуктах оксикрекинга вакуумного газойля / Э.А. Гусейнова// Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının xəbərləri, - Bakı: - 2019.Cild 11. №2,- S.70-76
39. Гусейнова, Э.А. Расчетное определение условий проведения процесса оксикрекинга вакуумного газойля / Э.А. Гусейнова, Л.А.Мурсалова, Н.Н.Багирова, К.Ю.Аджамов //Журнал «Нефтехимия», - Москва: - 2019, Т. 59, №2, - С. 172-177.
40. Аджамов, К.Ю.Термогравиметрический анализ катализаторов оксикрекинга, подвергнутых регенерации/К.Ю.Аджамов, Э.А. Гусейнова, Л.А.Мурсалова, С.Р.Сафарова// Azerbaijan Journal of Chemical News, - Bakı: - 2019, №1, - P.24-30
41. Гусейнова, Э.А. Термический анализ катализатора оксикрекинга, подвергнутого окислительной регенерации / Э.А. Гусейнова, С.Р.Сафарова, Л.А.Мурсалова, К.Ю.Аджамов// AMEA-nın Akademik Ү.Н.Мəmmədəliyev adına Neft kimya prosesləri institutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Müasir

- kimyanın aktual problemləri” mövzusunda beynəlxalq elmi konfrans, - Bakı: - 2019, S.350
42. Əcəmov, K.Y. Katalitik krekinq prosesində kombinəli qurğunun tətbiqi / K.Y.Əcəmov, E.Ə.Hüseynova, Z.M.Mikayıl-zadə, M.N.Əsgərova //AMEA, Gəncə bölməsi «Xəbərlər məcmuəsi», - Gəncə: - 2019.№ 2 (76), - S.69-76.
  43. İbadova, R.C. Yüngül piroliz qətranlarının “Nikel kizelqur üzərində” katalizatorunun iştirakı ilə hidrogenləşməsi /R.C.İbadova, E.Ə.Hüseynova, K.Y. Əcəmov //“Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya” ETİ Elmi əsərləri, - Bakı: - 2019, - S.241-247
  44. Əcəmov, K.Y.Katalitik krekinq prosesinin xammalının maye fazalı oksidləşdirici kükürdsüzləşmə prosesinin tədqiqi / K.Y.Əcəmov, E.Ə.Hüseynova, A.A.Teymurova, L.A.Mürsəlova // Azərbaycan Journal of Chemical News, - Bakı: - 2019, N2 s.21-26.
  45. Сафарова, С.Р. Влияние температуры на процесс регенерации катализаторов оксикрекинга по данным термического анализа/ С.Р.Сафарова, К.Ю.Адхамов, Гусейнова Э.А., Л.А.Мурсалова //“Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya” ETİ Elmi əsərləri, - Bakı: - 2019, - S.248-259.
  46. Guseinova, E.A. Kinetic parameters of formation of oxygencontaining compounds in the vacuum gas oil oxycracking process / E.A.Guseinova, K.Yu.Adzhamov, S.R.Safarova // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, - Budapest, Hungary: - Fevral, 2020. V.129, N2, - pp. 925–939.
  47. Guseinova, E.A. Formation kinetics of hydrocarbon compounds in the vacuum gas oil oxycracking process / E.A.Guseinova, K. Yu.Adzhamov, L.A. Mursalova & S.R.Safarova //Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, - Budapest, Hungary: - 2020.V. 131, N4, - pp. 57–74.
  48. Гусейнова, Э.А. Расчет кинетических параметров образования кислородсодержащих углеводородов//Azerbaijan Journal of Chemical News, - Baku: - 2020, Vol.1, N 1, P. 60-67
  49. Guseinova, E.A. Influence Of Temperature On Fractional Composition Of Products Oxycracking Vacuum Gasoil / E.A.Guseinova, K.Yu. Adzhamov, S.R. Safarova, L.A. Mursalova // Book of abstracts International Conference On Actual Problems Of Chemical Engineering, Dedicate To The 100th Anniversary Of The Azerbaijan State Of Oil And Industry University, - Baku: Azerbaijan, - 2020, - p.42.

50. Гусейнова, Э.А. Влияние технологических параметров на фракционный состав продуктов оксикрекинга вакуумного газойля /Э.А. Гусейнова //“Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya” ETİ Elmi əsərləri, - Bakı: - 2020, - S.81-94.
51. Hüseynova, E.Ə. Katalitik krekinq prosesinə naften turşusu əlavələrinin təsirinin öyrənilməsi / E.Ə.Hüseynova, K.Y. Əcəmov, E.T. Zeynalov, İ.D. Aslanova [və b.]/ “Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya” ETİ Elmi əsərləri, - Bakı: - 2020, - S.147-155.
52. Adjamov, K.Y. Some Aspects Of Oxycracking Catalysts Regeneration / K.Y.Adjamov, E.A.Huseynova, L.A.Mursalova, S.R.Safarova //Azerbaijan Chemical Journal, - Baku: - - 2020. N1, pp.77-81.
53. Гусейнова, Э.А. Влияние природы модификатора на фракционный состав катализата оксикрекинга вакуумного газойля / Э.А.Гусейнова // Наука. Техника. Технологии. – Краснодар: - 2021, № 1, - С.246-251
54. Гусейнова, Э.А. Зависимость фракционного состава продуктов оксикрекинга вакуумного газойля от температуры /Э.А.Гусейнова //Сборник тезисов "IV Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ»", - Казань: 2021, - С. 698-699.
55. İbadova, R.C. Hydrogenation of the light pyrolysis resin via the presence of catalyst “over surface of nickel kiselgur” /R.C.İbadova, E.A.Guseinova // PАНТЕI, Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri, - Bakı: - - 2021. Cild 23, №5, - pp.16-20.
56. Гусейнова, Э.А., Микаил-заде З.М. Выделение хрома из отработанного катализатора крекинга / Э.А. Гусейнова, З.М. Микаил-заде//Материалы V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», - Суздаль:- 2021, - с.307-309.
57. Guseinova, E.A. The kinetic characteristic of the vacuum gas oil's oxycracking / E.A.Guseinova, K.Yu.Adzhamov, S.R.Safarova// Book of Abstracts 2nd International Conference on Reaction Kinetics, Mechanizms and Catalysis, RKMC2021, - Budapest, Hungary, - 2021, - p.118.
58. AR Patenti: İXTİRA Vakuum qazoylum emal üsulu, İ 2021 0076, 23.07.2021, Рамазанова, Э., Аджамов, К.Ю., Гусейнова, Э.А., Мурсалова, Л. А.

59. Guseinova, E.A. Separation Of Chromium From Used Cracking Catalyst/ E.A.Guseinova, Z. Mikayil-Zadeh //Book of Abstracts 6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface. Interface, organized by Jerzy Haber Institute of Catalysis, - Kraków, Poland: - 2021, -pp.148-149.
60. Гусейнова, Э.А. Гидростабилизация пироконденсата пиролиза прямогонного бензина в присутствии никель – хромового катализатора / Э.А. Гусейнова, Р. А. Исмаилова, Р. Дж. Ибадова //Нефтехимия, - Москва: - 2022, Т. 62, № 5 - С. 659-669.
61. Guseinova, E.A. The Effect of Oxygen-containing Additives in Feedstock on the Performance of the Catalytic Cracking Process / E.A.Guseinova, S.R. Safarova//Catalysis Research. Special Issue: Zeolite Materials and Catalysis, 2022 67, 02024
62. Rəsulov, S.R. Ağır katalitik krekinq qalığının bitumda termooksidləşdirici emalı / S.R.Rəsulov, E.Ə.Hüseynova, Z.Ağakışiyeva, R.Babayev // PAHTEI, Azərbaycan Ali Texniki Məktəblərinin Xəbərləri, - Bakı: - - 2023.V. 31, I. 08, - S.396-403.
63. Гусейнова, Э.А., Р. Дж. Ибадова Гидрирование пироконденсата пиролиза в присутствии никель-хромового катализатора/ Э.А. Гусейнова, Р. Дж. Ибадова// Материалы международной научной методической конференции «Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля. Передовые технологии и современные тенденции», - УГНТУ, Уфа: - 2022, С.7-9.
64. Guseinova, E.A. Hydrocarbon composition of liquid products of catalytic oxycracking of vacuum gasoil/ E.A.Guseinova, A.A.Hasanov, and R.A. Shikhiyev// BIO Web of Conferences VVRD 2023, - 2023, 67, - 02024
65. Гусейнова, Э.А. Влияние условий каталитического оксикрекинга на концентрацию групп углеводородов в катализате / Э.А.Гусейнова // Материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 75-летию ООО «ГАЗПРОМ нефтехим Салават» Наука. Технология. Производство – 2023: материалы”, УГНТУ, - Салават: -2023, - С.232-234.
66. Евразийский патент №043432 Способ извлечения лантана из отработанного катализатора крекинга, 25 мая 2023, Гусейнова, Э.А., Исмаилова, Р.А., Микаил-заде, З.М., Сафарова, С. Р.



Dissertasiyanın müdafiyyəsi «25» aprel 2024-cü ildə saat 10<sup>00</sup> Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyası Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutunun rəsmi internet saytında [www.kqkiamea.az](http://www.kqkiamea.az) yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat «18» mart 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanmışdır: 07.03.2024

Kağızın formatı: 60x841/16

Həcmi: 74686 işarə

Tiraj: 30