

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
им. АКАДЕМИКА Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

ТАРАНА АСЛАН КЫЗЫ МАМЕДОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И
ДОБАВОК К НИМ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ
НЕФТЯНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Специальность: 3321.01 – Технология переработки нефти,
газа и каменного угля

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Баку – 2014

Работа выполнена в Институте Нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Научные руководители:
академик Академии наук Азербайджана М.И. Рустамов
член-корр. НАНА, д.х.н., проф. В.М. Аббасов

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор. А.Д. Гусейнова
доктор химических наук, профессор В.Ф. Третьяков
доктор технических наук Д.Г. Гасанов

Ведущая организация: Бакинский Государственный Университет

Защита состоится «30» мая 2014 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета D 01.031 при Институте Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана по адресу:

AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана.

Автореферат разослан: «22» апреля 2014 года

Ученый секретарь
Диссертационного Совета D 01.031

М.Д. Ибрагимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Автотранспорт является одним из главных потребителей нефтяных ресурсов, поэтому ожидаемое к 2020 году снижение доли ископаемых энергоносителей в топливно-энергетическом балансе более чем в три раза, а также экспотенциальное нарастание катастрофических изменений в атмосфере и биосфере планеты, вызванное выбросами продуктов сгорания ископаемых видов топлив делает актуальным получение экологически безопасных и возобновляемых видов автомобильных топлив, среди которых, благодаря доступности сырьевых ресурсов, на сегодняшний день и в ближайшей перспективе ведущее место принадлежит биотопливам. К 2020 году биотоплива будут занимать до 20 % рынка альтернативных моторных топлив, т.к. они нетоксичны, не содержат серы и канцерогенов, разлагаются в естественных условиях в течение 2-х месяцев, характеризуются значительным снижением вредных выбросов в атмосферу при их сжигании и экологически более безопасны. Переход автотранспорта на альтернативные энергоносители позволит сохранить топливные ресурсы страны для переработки в химической и других отраслях промышленности.

Реализация каталитических процессов переработки растительного сырья и смеси минерального и растительного сырья позволила бы более полномасштабное использование растительных ресурсов из-за возможности использования уже имеющихся инфраструктур получения и распределения современных НПЗ, поэтому исследования, направленные на разработку процессов производства моторных топлив с вовлечением растительных масел в процессы получения высококачественных бензинов и дизельных топлив также имеют первостепенное значение.

Целью работы является изучение научных основ получения экологически более безопасных биодизельных топлив на основе растительных масел маслосодержащих культур Азербайджана (хлопок, подсолнечник, кукуруза) и одноатомных спиртов C_1-C_5 ; исследование возможности вовлечения этих растительных масел в процессы получения дизельных и бензиновых фракций в процессах каталитического крекинга и гидроочистки соответствующих нефтяных фракций на НПЗ им. Г. Алиева с использованием промышленных катализаторов, а также получение кислородсодержащих добавок к дизельным топливам на основе жирных кислот растительных масел, а также узких и широких фракций нефтяных кислот с этилен- и пропи-

ленгликолями.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

– исследован процесс получения биодизельных топлив на основе растительного сырья Азербайджана и одноатомных спиртов C_1-C_5 с применением щелочных и аминсодержащих катализаторов:

– разработана методика и собрана пилотная установка с максимальной производительностью 720 л/ч для получения биодизельных топлив с использованием ультразвуковой кавитации, позволяющая сократить продолжительность реакции трансэтерификации до 30 с, а полный цикл получения биодизельных эфиров до 30 мин.;

– изучены закономерности получения высококачественных моторных топлив непосредственно в процессах каталитического крекинга и гидроочистки как самих растительных масел, так и при вовлечении их в состав перерабатываемого сырья с применением используемых на НПЗ им. Г. Алиева промышленных катализаторов гидроочистки АГКД-400БН и каталитического крекинга Омникат-210П;

– для проведения процессов совместной гидроочистки и каталитического крекинга соответствующих нефтяных фракций и растительных масел исследованы новые каталитические системы на основе промышленных катализаторов и природных нанотрубок галлоизитов, а также цеолитсодержащего катализатора переработки тяжелых нефтяных фракций нового поколения Цеокар-600;

– оптимизированы процессы синтеза кислородсодержащих добавок к дизельным топливам на основе жирных кислот хлопкового, подсолнечного и кукурузного растительных масел, а также узких и широких фракций нефтяных кислот, выделенных из бакинских нефтей, и этилен- и пропиленгликолей. Полученные эфиры исследованы в качестве ресурсосберегающих, противоизносных и антистатических добавок к дизельным топливам, отвечающим стандартам Евро-3-Евро-4.

Практическая ценность диссертации определяется тем, что на основе ее материалов разработана технология получения биодизельных топлив на основе растительного сырья Азербайджана и выданы рекомендации по вовлечению его в процессы получения товарных моторных топлив на традиционном нефтеперерабатывающем заводе, а также в получении моногликолевых эфиров на основе органических кислот растительного и нефтяного происхождения, которые могут быть использованы в качестве многофункциональных добавок к дизельным топливам широкого спектра качества.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были заслушаны и обсуждены на республиканских и международных конференциях, симпозиумах, конгрессах: Конференция, посвященная 100-летию акад. М.Ф. Нагиева, НАНА, Институт Химических Проблем (Баку, 2008), VII Бакинская Международная Мамедалиевская конференции по нефтехимии, посвященной 80-летию Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана, (Баку, 2009), III Международная научно-техническая конференция «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, 2009), International conference «Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals» (St. Peterburg, Tsars Village, 2010), Азербайджано-Российский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (Баку, 2010), Всероссийская научная молодежная школа с международным участием «Возобновляемые источники энергии» (Москва, 2010), IX международная научно-техническая конференция «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии». (Гродно, 2011), III-я Международная научно-техническая конференция «Альтернативные источники сырья и топлива» (Минск, 2011), Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград 2011), Международный конгресс «Биотоплива-2012» (Москва, 2012), IV Российская Конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием) (Звенигород, 2012), VIII Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по Нефтехимии (Баку, 2012), International Conference Catalysis in Organic Chemistry (Moscow – Sankt-Petersburg, 2012), International Congress Euro-Eco-2012 (Hannover, Germany, 2012), The 1th International Chemistry and Chemical Engineering Conference (2013, Baku).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 378 страницах, состоит из введения, 8 глав, включающих 135 таблиц, 55 рисунков, списка литературы из 343 наименований.

Во введении представлена актуальность проблемы использования альтернативных видов топлив и сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе диссертации представлены современное состояние и тенденции развития биотопливной промышленности и связанные с ними вопросы изменениями топливной стратегии, возможные варианты использования растительного сырья для получения моторных топлив и добавок к ним, а также показаны возможности исполь-

зования различных производных нефтяных кислот в качестве добавок к дизельным топливам.

Обозначены основные экологические требования к качествам выпускаемых моторных топлив и продуктам их сгорания.

Проанализированы литературные источники по процессам производства высококачественных дизельных топлив и бензинов каталитическим преобразованием смеси минерального и растительного сырья, с использованием существующей инфраструктуры нефтеперерабатывающих заводов и транспортных систем.

Во второй главе приведены качественные показатели используемых катализаторов и сырья, ИК-, ^1H -, ^{13}C -ЯМР-спектры сырьевых фракций и промежуточных продуктов, описаны лабораторные и пилотные установки, методики проведения экспериментов по каталитическому превращению смеси минеральных нефтяных фракций и растительных масел, а также перечень ГОСТов и стандартов, согласно которым исследованы физико-химические свойства целевых продуктов. Приведены технологические схемы пилотных установок.

В третьей главе приведены данные по исследованию процесса получения биодизельных топлив на основе растительных масел маслосодержащих культур Азербайджана (хлопок, подсолнечник, кукуруза) и одноатомных спиртов $\text{C}_1\text{-C}_5$ с применением различных катализаторов и с использованием ультразвуковой кавитации, определены качественные показатели как самих моноалкиловых эфиров исследованных растительных масел, так и их 5 и 10 % компаундов с минеральными дизельными фракциями, а также состав и дымность выхлопных газов при их сгорании.

В четвертой главе исследован процесс получения дизельных топлив в результате гидроочистки смеси различных типов дизельных фракций с растительными маслами с использованием катализаторов АГКД-400БН и его смесей с галлоизитами, катализаторами Омникат-210П, Цеокар-600, а также гидрированием растительных масел в чистом виде с последующим смешением их с гидроочищенными минеральными дизельными фракциями с доведением качественных показателей получаемых дизельных топлив до требований стандарта EN-590(2004).

В пятой главе приведены данные по исследованию процесса получения бензиновых, дизельных фракций и олефинсодержащих газов каталитическим крекингом растительных масел и их 5-10 %-ных смесей с вакуумным газойлем с использованием катализаторов Омникат-210П, Цеокар-600 и их смесей с галлоизитами.

В шестой главе приведены данные по оптимизации процесса получения моноэтилен- и монопропиленгликолевых эфиров растительных масел и жирных кислот, выделенных из растительных масел, а также узких и широких фракций нефтяных кислот, с использованием гетерогенных катализаторов Цеокар-600, КУ-2-8 и оксида циркония методами этерификации и транс-этерификации в обычных условиях и под воздействием ультразвуковой кавитации, приведены ИК- и ^1H и ^{13}C ЯМР-спектры полученных эфиров и определены их физико-химические свойства.

В седьмой главе моноэтиленгликолевые и монопропиленгликолевые эфиры различных фракций нефтяных кислот, а также жирных кислот хлопкового, подсолнечного и кукурузного растительных масел исследованы в качестве ресурсосберегающих добавок и модификаторов горения дизельных топлив при добавлении их в состав минеральных дизельных фракций широкого спектра качества в количестве 8-10 % и 3-7 % масс. соответственно.

В восьмой главе приведены данные по использованию моноэтилен- и монопропиленгликолевых эфиров различных фракций нефтяных кислот, а также жирных кислот хлопкового, подсолнечного и кукурузного растительных масел в качестве противоизносных и антистатических добавок к дизельным топливам.

Работа завершается основными выводами по диссертационной работе, и списком цитированной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Получение биодизельных топлив на основе растительного сырья Азербайджана и спиртов $\text{C}_1\text{-C}_5$

Изучены научные основы получения биодизельных топлив на основе растительного сырья Азербайджана с использованием подсолнечного и хлопкового (нерафинированных), подсолнечного, оливкового и кукурузного рафинированных, а также нерафинированного пальмового растительных масел и спиртов $\text{C}_1\text{-C}_5$, определены оптимальные условия синтеза моноалкиловых эфиров вышеперечисленных растительных масел и спиртов с использованием катализаторов гидроксида калия, аминогуанидина углекислого, бис-(1,3-диэтиламино)-пропана и N-амил-этанолamina и исследованы качественные показатели как самих полученных эфиров (табл. 1), так и их 5% (табл. 2) и 10 % компаундов (табл. 3) с гидроочищенными дизельными фракциями, удовлетворяющими по физико-химическим показателям требованиям стандартов Евро-3-Евро-5.

Таблица 1

Качественные показатели этиловых и изопропиловых эфиров растительных масел

Показатели	подсолн. рафинир.	подсолн. нерафин.	кукурузн. рафинир.	хлопков. нерафин.	оливк. рафинир.	пальм. нерафин.
Этиловые эфиры растительных масел						
Плотность при 20 °С, кг/м ³	888,5	887,5	889,8	897,2	879,4	893,7
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,15	3,45	3,38	3,69	3,00	4,04
Йодное число г J ₂ /100 г	94,08	97,4	90,7	92,4	103,3	41,8
Кислотное число, мг КОН/1 г топл.	0,29	0,35	0,32	0,29	0,57	0,76
Т застывания, °С	-9	-6	-10	-5	-10	15
Т помутнения, °С	-4	-2	-5	-2	-5	-
Т вспышки, °С	120	120	120	125	120	135
Испытание на Си пластине	+	+	+	+	+	+
Зольность, % масс.	-	-	-	-	-	-
Содержание серы, %	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Коксуемость 10 % остатка, % масс.	0,12	0,12	0,14	0,13	0,11	0,13
Пределы выкипания, °С	250-355	255-355	260-355	260-355	245-350	280-360
Цетановое число	52	52	52	53	52	54
Изопропиловые эфиры растительных масел						
Плотность при 20 °С, кг/м ³	889,7	888,6	890,2	898,2	880,4	895,7
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,28	4,05	3,88	4,12	3,38	4,24
Йодное число г J ₂ /100 г	89,6	92,8	86,4	88,0	100,6	39,8
Кислотное число, мг КОН/1 г топл.	0,36	0,41	0,22	0,35	0,37	0,28
Т застывания, °С	-15	-12	-13	-10	-15	11
Т помутнения, °С	-6	-2	-5	-2	-5	-
Т вспышки, °С	120	120	120	125	120	135
Испытание на Си пластине	+	+	+	+	+	+
Зольность, % масс.	-	-	-	-	-	-
Содержание серы, %	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,00001
Коксуемость 10 % остатка, % масс.	0,17	0,17	0,17	0,18	0,17	0,18
Пределы выкипания, °С	250-355	255-355	260-355	260-355	250-350	280-360
Цетановое число	53	53	53	53	53	55

Выявлено, что добавление 5 и 10 % метиловых, этиловых, изопропиловых, бутиловых и амиловых эфиров перечисленных выше

Таблица 2
Физико-химические свойства 5 % компаундов этиловых эфиров растительных масел с дизельной фракцией Д1^а(II)

Показатели	EN-590 (2004)	Дизельная фракция Д1 ^а (II)	5 % компаунд этиловых эфиров растительных масел с дизельной фракцией Д1 ^а (II)				
			подсолнечное	кукурузное	оливковое	пальмовое	хлопковое
Плотность при 15°C кг/м ³ , не более	820,0-845,0	833,3	834,8	835,1	834,1	836,1	835,9
Фракционный состав, °С							
50 % перегоняется при	280	272	273	274	272	277	278
90 % перегоняется при	350	345	348	348	350	350	350
96 % перегоняется при	360	355	350	360	360	360	360
Температура вспышки в закрытом тигле °С, не менее	55	62	74	75	75	75	76
Кинематическая вязкость, мм ² /с при 20 °С, не более	2,0-6,0	2,5	3,01	3,00	2,92	3,18	3,15
Температура застывания, °С, не более	-35	-35	-35	-35	-35	-33	-34
Температура помутнения, °С, не более	-25	-25	-25	-25	-25	-24	-24
Испытание на медной пластинке, 50 °С, 3 ч	+	+	+	+	+	+	+
Коксуемость 10 %-го остатка, % масс.	0,2	0,1	0,11	0,12	0,12	0,13	0,11
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	15	9,7	9,1	9,1	9,1	9,1	9,1
Кислотность, мгКОН/100см ³ топлива, не более	5	0,99	1,00	0,99	0,93	1,25	1,25
Йодное число, гI ₂ /100 г топлива, не более	6	0	4,75	4,5	5,15	2,09	4,6
Общее содержание серы, % масс., не более	0,005-0,001	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0001	0,0001
Молекулярная масса, г/моль	-	203	209	210	210	211	211
Содержание фактических смол на 100 см ³ топлива, мг, не более	25	3,2	3,6	3,6	4,1	4,0	4,3
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	-	43321	41250	41200	42450	42630	42600
Цетановое число, не менее	51	51	52	52	52	52	52

Таблица 3

Физико-химические свойства 10 % компаундов этиловых эфиров растительных масел с дизельной фракцией Д1^в(II)

Показатели	EN-590 (2004)	Дизельная фракция Д1 ^в (II)	10 % компаунд этиловых эфиров растительных масел с дизельной фракцией Д1 ^в (II)				
			подсолнечное	кукурузное	оливковое	пальмовое	
Плотность при 15°C, кг/м ³ , не более	820,0-845,0	833,3	838,9	838,8	838,0	839,5	839,1
Фракционный состав, °С							
50 % перегоняется при	280	272	280	280	280	280	280
90 % перегоняется при	350	345	350	350	350	355	355
96 % перегоняется при	360	355	360	360	360	365	365
T вспышки в закрытом тигле °С, не менее	55	62	82	82	82	85	85
Кинематическая вязкость, мм ² /с при 20°C, не более	2,0-6,0	2,5	4,13	4,28	4,7	5,3	5,1
Температура застывания, °С, не более	-35	-35	-33	-33	-33	-31	-32
Температура помутнения, °С, не более	-25	-25	-24	-23	-23	-23	-23
Испытание на медной пластинке, 50 °С, 3 ч	+	+	+	+	+	+	+
Коксуемость 10 %-го остатка, % масс.	0,2	0,1	0,13	0,13	0,13	0,12	0,14
Содержание ароматических углеводородов, % масс.	15	9,7	8,1	8,3	8,4	8,1	8,1
Кислотность, мг КОН/100см ³ топлива, не более	5	0,99	1,1	1,0	1,0	1,1	1,2
Йодное число, г I ₂ /100 г топлива	6	0	9,4	9,7	9,2	4,2	10,3
Общее содержание серы, % масс., не более	0,005-0,001	0,0010	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
Молекулярная масса, г/моль	-	203	214	215	213	214	214
Содержание фактических смол на 100 см ³ топлива, мг, не более	25	3,2	5,3	5,4	5,6	5,5	5,5
Нижняя теплота сгорания, кДж/кг	-	43321	38000	38100	37965	39900	39150
Цетановое число, не менее	51	51	53	53	53	53	53

растительных масел к дизельным фракциям приводит к улучшению ряда физико-химических показателей полученных компаундов: увеличению температуры вспышки на 7-12 °С, цетанового числа на 2 пункта, снижению содержания ароматических углеводородов и серы пропорционально количеству добавленного эфира.

При этом 5 %-ные компаунды всех полученных моноалкиловых эфиров и 10 %-ные компаунды метиловых, этиловых и изо-пропиловых эфиров подсолнечного, кукурузного и оливкового растительных масел с гидроочищенной дизельной фракцией Д1^а и дизельной фракцией Д1^а(II) после второй ступени гидрооблагораживания, полностью удовлетворяют требованиям стандарта EN-590 (2000) и EN-590 (2004) соответственно.

Исследована возможность интенсификации метода получения биодизельных топлив с применением волновых воздействий на реакционную среду и разработана методика получения биодизельных топлив с помощью лабораторного ультразвукового кавитационного реактора с использованием рафинированных и нерафинированных сортов растительных масел при использовании в качестве катализатора гидроксида калия и исследованных аминсодержащих катализаторов. Было обнаружено, что использование явления кавитации позволяет снизить время проведения процесса транс-этерификации растительных масел метанолом при использовании в качестве катализатора гидроксида калия до 30 с, при использовании аминсодержащих катализаторов аминоганидина углекислого, бис-(1,3-диэтиламино)-пропана и N-амилэтанолamina до 180 с, при этом время полного цикла получения биодизельных эфиров растительных масел составляет 30 мин. На основании данных материального баланса процесса получения моноалкиловых эфиров выше перечисленных растительных масел и метанола с использованием лабораторного кавитационного реактора спроектирована, собрана и опробована пилотная установка (рис. 1) (максимальная производительность реактора 720 л/ч) для получения биодизельных эфиров на основе подсолнечного и хлопкового растительных масел и метанола и выявлено, что качественные показатели метиловых эфиров подсолнечного и хлопкового масел, полученных на этой установке, полностью соответствуют требованиям стандарта EN 14214.

Определен состав выхлопных газов при добавлении в состав дизельной фракции Д1^а(II) 5 и 10 % метиловых эфиров подсолнечного, кукурузного, пальмового, оливкового и хлопкового

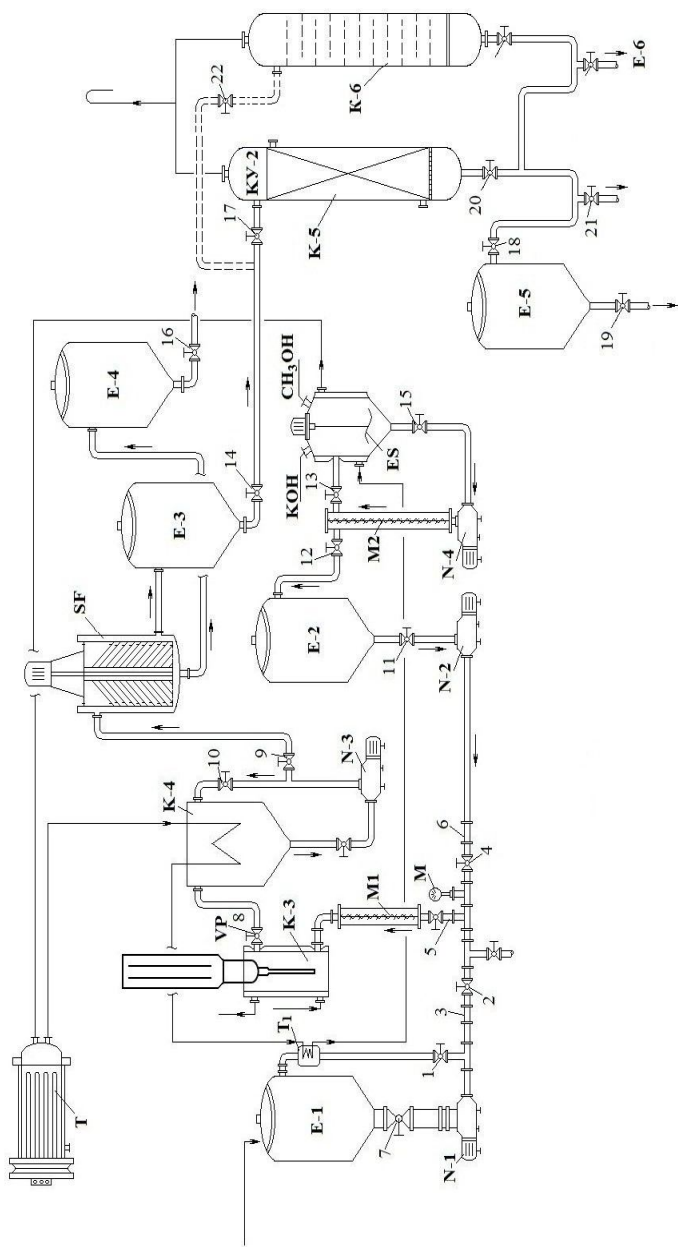


Рис. 1. Технологическая схема кавитационной пилотной установки получения биодизельных топлив. E-1, E-2 – емкости для растительных масел и готовой спирто-катализаторной смеси; ES – емкость для приготовления спирто-катализаторной смеси; K-3 – кавитационный реактор; K-4 – промежуточная емкость; SF – сепаратор; E-3, E-4 – емкости для биодизельного и глицеринового слоев; K-5, K-6 – очистительные колонны; E-5, E-6 – емкости для очищенных биодизеля и глицерина

масла и выявлено, что уменьшение содержания монооксида углерода в составе выхлопных газов составляет 21,7-24,7 и 36,5-40,3 % масс.; оксидов серы 5,1-6,8 % масс. и 8,0-11,0 % масс.; оксидов азота – 5,8-9,8 % масс. и 7,6-10,5 % масс. соответственно. Дымность 10 %-ной композиции метиловых эфиров с дизельной фракцией Д1^а уменьшается на 44 % масс. в сравнении с дымностью той же дизельной фракции без добавления биодизельных эфиров.

2. Исследование процесса получения дизельных топлив гидрированием растительных масел и их смесей с нефтяными фракциями

Исследования по получению дизельных топлив улучшенного качества с вовлечением хлопкового, пальмового и смеси использованных в пищевой промышленности растительных масел проведены как при добавлении их в состав дизельных фракций (вариант совместной переработки растительного и нефтяного сырья), так и с предварительным гидрированием растительного сырья и последующим компаундированием полученного продукта с гидроочищенными дизельными фракциями (вариант раздельной переработки растительного и нефтяного сырья). Условия проведения процесса гидроочистки ($T = 330-350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3,0-4,0\text{ МПа}$ и $\text{МСПС} = 0,5-1\text{ ч}^{-1}$) смеси минеральных дизельных фракций Д1 (прямогонная дизельная фракция), Д2(прямогонная дизельная фракция с содержанием 10 % легкого газойля каталитического крекинга), Д3(прямогонная дизельная фракция с содержанием 10 % легкого газойля каталитического крекинга и 5 % легкого газойля коксования) с 10 %-ми растительных масел и основной катализатор (АГКД-400БН) подобраны таким образом, чтобы практические результаты по получению дизельных фракций переработкой смеси минеральных дизельных фракций с растительными маслами могли быть использованы в процессах получения гидроочищенных дизельных топлив на НПЗ им. Г. Алиева.

Для смещения реакций деоксигенирования триглицеридов растительных масел в сторону реакции декарбоксилирования, а следовательно, уменьшения расхода водорода и количества образующейся при этом воды, составлены различные каталитические системы (К1-К5) на основе катализатора АГКД-400БН с вовлечением промышленных цеолитсодержащих катализаторов Омникат-210П и Цеокар-600, а также природных галлоизитов в чистом виде и в сочетании с оксидом магния. Галлоизиты являются природными алюмосилика-

там и представляют собой свернутые в трубки слои оксида алюминия и оксида кремния (внутренний диаметр трубки 20-50 нм), и являющихся, по существу, природными нанотрубками. Использование их в составе основного катализатора позволяет избежать стадии очистки нерафинированных растительных масел от содержания металлов, являющихся ядами для катализатора гидроочистки. Среди вышеперечисленных каталитических систем наиболее активными в реакциях декарбоксилирования триглицеридов растительных масел оказались смеси АГКД-400БН с галлоизитами и оксидом магния (К2 и К3) (рис. 2).

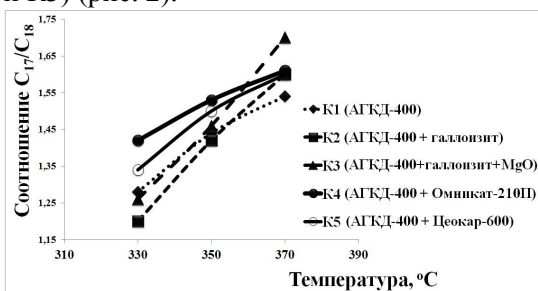


Рис. 2. Зависимость соотношения выхода C_{17} углеводородов к выходу C_{18} углеводородов в интервале температур 330-370 °C

Дизельные фракции гидрированием хлопкового (Д4), пальмового (Д5) и смеси использованных растительных масел (Д6) получены при температуре 350 °C давлением 3,0-5,0 МПа, массовой скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹ с использованием катализаторов К2 и К3 с выходом 78,5-79,8 % масс. Физико-химические свойства полученных дизельных фракций Д4-Д6 приведены в табл. 4.

Полученные дизельные фракции Д4-Д5 обладают очень высоким цетановым числом (76-79) и практически не содержат в своем составе ароматических и непредельных соединений. Добавление их в состав гидроочищенных дизельных фракций Д1^а-Д3^а в количестве 10 % масс. приводит к существенному улучшению качества получаемых дизельных компаундов (табл. 5). Уменьшается плотность, йодное число, содержание серы, зольность и коксуемость 10 %-ного остатка. Увеличение цетанового числа при этом составляет 1,5-2 пункта относительно идентичного показателя гидроочищенных минеральных дизельных фракций. Несколько более утяжеленным относительно требований стандарта EN-590(2004) остается и фракционный состав полученных компаундов.

Таблица 4

Физико-химические свойства дизельных фракций Д4-Д6

Наименование показателей	EN-590(2004)	Д4	Д5	Д6
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820,0-845,0	784,5	783,4	785,0
Фракционный состав, % об.:				
при 250 °С перегоняется, % об. не менее	65	75	75	70
при 350 °С перегоняется, % об. не менее	85	90	90	90
95 % перегоняется, °С, не более	360	360	360	360
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	55	80	80	82
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	2,0-4,5	3,05	3,95	3,95
Температура помутнения, °С, не выше	-5	-10	-8	-12
Температура застывания, °С, не выше	-10	-17	-14	-19
Кислотность, мг КОН/100 см ³ топ.	5	1,2	1,1	1,5
Йодное число, г J ₂ /100 г топ., не более	-	0,12	0,09	0,25
Общее содержание серы, % масс.	0,005	0,0001	0,0001	0,0001
Зольность, % масс.	-	0,0006	0,0006	0,0008
Коксуемость 10 %-го остатка, % масс., не более	0,3	0,0010	0,0010	0,0015
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м ³ , не более	25	8,2	7,6	8,9
Углеводородный состав, % масс.				
ароматические	-	0,05	0,07	1,2
ненасыщенные	-	0,25	0,13	0,30
нафthenовые	-	8,4	7,8	9,7
парафиновые	-	91,3	92,0	88,8
Молекулярная масса	-	215	218	216
Содержание фактических смол, мг/100 мл	25	3,5	4,8	6,8
Цетановое число, не менее	51	78	79	76

Низкотемпературные свойства компаундов Д1^а + 10 % Д4, Д2^а + 10 % Д4 и Д3^а + 10 % Д4, как и следовало ожидать, несколько ухудшаются (относительно соответствующих значений для гидроочищенных минеральных дизельных фракций) и температуры помутнения их составляют -23-26 °С, температуры застывания изменяются в пределах (-30)-(-35) °С, оставаясь приемлемыми для зимних сортов дизельных топлив, причем наилучшие низкотемпературные свойства наблюдаются для компаундов на основе минеральной дизельной фракции с максимальным содержанием вторичных фракций Д3^а, компаунды которой с 10 % содержанием дизельной фракции от гидрирования хлопкового и отработанных растительных масел удовлетворяют требованиям на зимние сорта дизельных топлив. Исключения составляют значения температур помутнения и застывания наблюдаемые для компаундов с добавлением дизельной фракции, по-

лученной гидрированием пальмового масла (температура застывания (-30) °С).

Увеличение содержания фракций Д4-Д6 в составе гидроочищенных дизельных фракций Д1^а-Д3^а до 20 % масс. приводит к еще большему улучшению физико-химических показателей полученных компаундов. Плотность и фракционный состав полученных композиций несколько облегчаются и соответствуют требованиям стандарта EN-590(2004), при этом кислотность данных топливных компаундов увеличивается до 0,9-1,35 мг КОН/100см³, но остается в пределах требований указанного стандарта.

Йодное число и общее содержание серы в полученных дизельных топливах также уменьшаются соответственно количеству добавленных дизельных фракции Д4-Д6, причем наименьшее йодное число в полученных топливных композициях наблюдается при использовании дизельной фракции Д5 (на основе пальмового масла).

Температуры помутнения и застывания, несмотря на высокое содержание парафиновых соединений в составе полученных топливных композиций, увеличиваются на 1-3 °С и 5-7 °С и составляют (-22)-(-24) °С и (-30)-(-32) °С для композиций с применением дизельных фракций Д4 и Д6 соответственно, и (-21)-(-23) °С и (-28)-(-29) °С с применением дизельных фракций Д5, что приемлемо для эксплуатации данных топлив в зимнее время в климатических условиях Азербайджана.

Цетановое число полученных композиций также увеличивается на 2,5-3 пункта относительно гидроочищенных фракций Д1^а-Д3^а и составляет 51 пункт при использовании гидроочищенной прямой дизельной фракции Д1^а и 48-49 пунктов при использовании фракций Д2^а и Д3^а.

Для доведения качественных показателей дизельных топлив, получаемых на основе фракций Д2^а и Д3^а до уровня стандарта EN-590(2004-2009) рекомендуется проведение второй ступени гидрооблагораживания с применением катализаторов Ni-Cr /СГК-1 при температуре 280 °С, массовой скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, давлении 3,5 МПа, соотношении Н₂:сырье равное 500:1. Получаемые после второй ступени гидрооблагораживания дизельные топлива полностью отвечают требованиям стандарта EN-590(2004-2009), имеют цетано-

Таблица 5

Качественные характеристики компаундов дизельных фракций Д1^а-Д3^а
при содержании в них 10 % дизельных фракций Д4-Д6

Наименование показателей	Требования стандарта EN-590(2004)	Д1 ^а +	Д2 ^а +	Д3 ^а +	Д1 ^а +	Д2 ^а +	Д3 ^а +	Д1 ^а +	Д2 ^а +	Д3 ^а +	Д1 ^а +	Д2 ^а +	Д3 ^а +	Д1 ^а +	Д2 ^а +	Д3 ^а +	
		10 % Д4	10 % Д4	10 % Д4	10 % Д5	10 % Д5	10 % Д5	10 % Д6	10 % Д6	10 % Д6	10 % Д6	10 % Д6	10 % Д6	10 % Д6	10 % Д6	10 % Д6	10 % Д6
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820,0-845,0	846,2	849,9	848,4	846,6	849,9	848,5	846,3	850,0	848,7							
Фракционный состав, % об.:																	
при 250 °С перег.-сж. % об. не менее	65	55	52	53	55	52	53	53	50	53							
при 350 °С перег.-сж. % об. не менее	85	92	90	88	92	90	88	91	90	87							
95 % перегоняется, °С, не более	360	355	360	360	355	360	360	355	360	360							
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	55	75	72	70	77	73	71	76	74	72							
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	2,0-4,5	2,91	3,10	3,10	2,93	3,18	3,14	2,95	3,12	3,15							
Температура помутнения, °С, не выше	-5 (-25)*	-24	-26	-26	-23	-25	-25	-24	-26	-26							
Температура застывания, °С, не выше	-10 (-35)	-31	-32	-35	-30	-31	-34	-32	-32	-35							
Кислотность, мг КОН/100 см ³ топ.	5	0,95	0,80	0,85	0,97	0,82	0,80	0,98	0,82	0,90							
Йодное число, г I ₂ /100 г топ., не более	-	0,68	0,80	1,18	0,65	0,76	1,1	0,85	0,94	1,2							
Общее содержание серы, % масс.	0,005	0,0019	0,0033	0,0047	0,0019	0,0033	0,0047	0,0017	0,0030	0,0043							
Зольность, % масс.	-	0,00085	0,0009	0,0010	0,00080	0,0009	0,0010	0,00090	0,0010	0,0010							
Коксуемость 10 %-го остатка, % масс., не более	0,3	0,00095	0,0012	0,0019	0,0009	0,0012	0,0019	0,0085	0,0010	0,0019							
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м ³ , не более	25	7,8	10,1	13,2	7,6	10,0	13,0	7,6	9,8	13,4							
Углеводородный состав, % масс.																	
ароматические	-	16,7	20,1	22,2	16,2	20,4	22,4	16,8	19,8	22,3							
нафтеновые	-	25,8	25,4	26,2	26,8	26,4	26,7	26,7	26,1	26,5							
парафиновые	-	57,5	54,5	51,8	57,0	53,2	50,9	56,5	54,1	51,2							
Молекулярная масса	-	206	216	217	206	216	217	207	215	217							
Содержание фактических смол, мг/100 мл	25	4,2	7,0	8,6	4,3	6,8	8,4	4,5	7,0	8,4							
Цетановое число, не менее	51	50	48	47	50	48	47	50	48	47							

вое число 52-55, содержание ароматических углеводородов не превышает 11,6 % масс., низкотемпературные характеристики соответствуют требованиям стандартов на зимние сорта дизельных топлив.

Использование каталитических систем К2 и К3 в процессе гидроочистки дизельных фракций Д1-Д3 при добавлении в их состав 10 % хлопкового масла (совместная гидроочистка минеральных дизельных топлив и растительных масел) позволяет увеличить ресурсы гидроочищенных дизельных фракций относительно прямогонной на 5,5-13,4-17,2 % масс. соответственно.

Улучшение качественных показателей получаемых при этом дизельных топлив Д1^б, Д2^б и Д3^б относительно гидроочищенных топлив Д1^а-Д3^а без добавления хлопкового масла заключаются в уменьшении содержания ароматических (на 1,5-2,5 %), увеличении содержания парафиновых (на 3,6-6,5 %) углеводородов и цетанового числа на 1-1,5 п. и доведения его до 49-47-46 пунктов соответственно (табл. 6).

Таблица 6

Качественные показатели дизельных фракций Д1^б, Д2^б и Д3^б

Показатели	EN-590 (2004)	Д1 ^б	Д2 ^б	Д3 ^б
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820,0-845,0	842,6	847,0	845,1
Фракционный состав, % об.:				
при 250 °С перегоняется, % об. не менее	65	73	66	65
при 350 °С перегоняется, % об. не менее	85	90	87	87
95 % перегоняется, °С, не выше	360	360	360	360
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	55	76	74	73
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	2,0-4,5	2,25	2,43	2,40
Температура помутнения, °С, не выше	-5 (-25)*	-25	-28	-28
Температура застывания, °С, не выше	-10 (-35)	-30	-34	-34
Кислотность, мг КОН/100 см ³ топ., не более	5	0,97	0,81	0,87
Йодное число, г J ₂ /100 г топ., не более	-	0,84	0,86	0,98
Общее содержание серы, % масс. не более	0,005	0,0016	0,0028	0,0040
Зольность, % масс.	-	0,0007	0,0010	0,0010
Коксуемость 10 %-го остатка, % масс., не более	0,3	0,0010	0,0014	0,0021
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м ³ , не более	25	9,6	13,0	15,5
Углеводородный состав, % масс.				
ароматические	-	19,00	22,4	24,2
ненасыщенные	-	0,15	0,35	0,40
нафтеновые	-	23,60	24,2	23,9
парафиновые	-	57,25	53,05	51,5
Содержание фактических смол, мг/100 мл, не более	25	4,5	7,3	9,0
Цетановое число, не менее	51	49	47	46

Но получаемые в данном процессе дизельные топлива не удовлетворяют требованиям стандарта EN-590(2004) по цетановому числу из-за высокого содержания ароматических углеводородов, для уменьшения которых проводится вторая ступень гидрооблагораживания указанных дизельных фракций с использованием катализатора Ni-Cr при $T=280-300^{\circ}\text{C}$, $P=3,5\text{ МПа}$, $\text{МСПС}=0,5\text{ ч}^{-1}$, соотношении H_2 : сырье–500:1.

Качества получаемых после проведения процесса гидрооблагораживания дизельных фракций Д1^а(II)-ДЗ^а(II) и Д1^б(II)-ДЗ^б(II) полностью соответствуют требованиям вышеуказанного стандарта (табл. 7).

Таблица 7

Качественные характеристики
дизельных фракций Д1^а-ДЗ^а и Д1^б-ДЗ^б

Наименование показателей	EN-590 (2004)	Д1 ^а II	Д2 ^а II	ДЗ ^а II	Д1 ^б II	Д2 ^б II	ДЗ ^б II
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820,0-845,0	834,0	837,1	835,0	830,2	834,6	833,4
Фракционный состав, % об.:							
при 250 °С перегоняется, % об. не менее	65	67	65	65	70	67	67
при 350 °С перегоняется, % об. не менее	85	92	94	94	92	90	90
95 % перегоняется, °С, не более	360	355	360	360	355	360	360
Т вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	55	76	76	75	78	78	78
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	2,0-4,5	2,50	2,87	2,64	2,45	2,62	2,50
Температура помутнения, °С, не выше	-5 (-25)*	-25	-28	-28	-22	-24	-24
Температура застывания, °С, не выше	-10 (-35)	-35	-35	-35	-28	-32	-32
Кислотность, мг КОН/100 см ³ топ.	5	0,89	0,63	0,71	0,95	0,83	0,91
Йодное число, г J ₂ /100 г топ., не более	-	0	0	0	0	0	0
Общее содержание серы, % масс.	0,005	0,0012	0,0022	0,0018	0,0010	0,0018	0,0014
Зольность, % масс.	-	0,0008	0,0009	0,0010	0,0007	0,0008	0,0008
Коксуемость 10 %-го остатка, % масс.	0,3	0,0008	0,0012	0,0018	0,0010	0,0012	0,0018
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м ³ , не более	25	5,2	6,4	6,6	4,8	5,1	6,4
Углеводородный состав, % масс.							
ароматические	-	9,70	11,2	12,5	6,8	8,4	9,0
нафтеновые	-	31,9	31,5	31,3	30,8	28,2	29,0
парафиновые	-	57,9	57,3	56,2	62,4	63,4	62,0
Молекулярная масса	-	203	210	208	200	203	205
Содержание фактических смол, мг/100 мл	25	3,2	3,5	5,1	3,5	6,0	5,4
Цетановое число, не менее	51	51	51	49	55	55	54

3. Исследование процесса получения бензиновых, дизельных фракций и олефинсодержащих газов в процессе каталитического крекинга растительных масел и их смесей с вакуумным газойлем

Исследованы варианты получения бензиновых фракций путем превращения хлопкового масла в интервале температур 500-520°C, а также 5 и 10 %-ных смесей хлопкового, кукурузного и отработанных растительных масел с вакуумным газойлем в интервале температур 480-520°C, массовой скорости подачи сырья 22 ч⁻¹ с использованием промышленных катализаторов Омникат-210П (I) и Цеокар-600(II), а также их смесей с галлоизитами (IA, IIA) с целью увеличения ресурсов бензинового фонда и улучшения октанового числа получаемых бензинов каталитического крекинга.

Выход бензиновой фракции при превращении хлопкового масла при температуре 500 °С составляет 49,3-49,7 % масс. для катализаторов I и II соответственно. Введение галлоизитов в состав основных катализаторов позволяет увеличить выходы газа, бензина и легкого газойля на 0,7-0,8 % масс., 0,6 % масс., и 0,6-1 % масс. соответственно и уменьшить коксообразование на основных катализаторах на 7,6-13,5 % масс. (в пересчете на кокс). Увеличение температуры проведения процесса до 520 °С приводит к увеличению газов и фракции тяжелого газойля и одновременному уменьшению фракций бензина и легкого газойля.

Основные качественные показатели полученной бензиновой фракции приведены в табл. 8.

Полученные каталитическим превращением хлопкового масла бензиновые фракции обладают высоким октановым числом, обусловленным с большим содержанием ароматических углеводородов, среди которых содержание бензола составляет 3,6-4,25 % масс.

Углеводородный состав газов каталитического крекинга хлопкового масла представлен, в основном, непредельными соединениями, суммарное содержание которых составляет 66,5-76,9 % масс., в т.ч. этилен – 18,6-23,4 %, пропилен - 30,5-32,5 %, Σ бутиленов – 17,4-21,0 %, что делает растительные масла при наличии достаточных ресурсов подходящим сырьем для получения низкомолекулярных олефинов как сырья для нефтехимии.

Максимальный выход бензиновой фракции при каталитическом крекинге вакуумного газойля при содержании в нем 5 и 10 % хлопкового, подсолнечного и смеси отработанных растительных масел определен при температуре 500 °С и МСПС 22 ч⁻¹, сравнительный

материальный баланс процесса приведен в табл. 9.

Таблица 8

Качественные показатели бензиновой фракции

Показатели	Катализатор			
	(I)	(IA)	(II)	(II A)
Плотность при 20 °С, кг/м ³	737,4	736,8	734,8	733,9
Фракционный состав, °С:				
начало кипения,	38,0	38,0	35,0	32,0
10 % перегоняется при тем-ре	58,0	54,0	50,0	49,0
50 % ----	115,0	110,0	112,0	108,0
90 % ----	190,0	185,0	185,0	185,0
конец кипения,	200,0	198,0	195,0	195,0
Йодное число I ₂ /г	39,7	42,3	43,3	46,0
Кислотность мг КОН/ 100 см ³	0,85	0,60	0,68	0,62
Концентрация фактических смол, мг/100 м ³	2,15	1,87	2,36	1,98
Содержание серы, % масс	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Углеводородный состав, % масс:				
н-парафины	8,3	9,6	7,5	9,0
изо-парафины	12,7	13,2	11,5	12,4
нафтены	4,7	4,3	2,6	2,00
олефины	12,1	14,50	13,0	14,8
ароматика, в т.ч.	62,2	58,4	65,4	61,8
бензол	3,6	3,12	4,25	3,80
толуол	18,4	20,2	19,5	21,3
п-ксилол	3,5	5,12	2,9	4,2
Октановое число	107	107	108	108

Таблица 9

Сравнительный мат. баланс процесса кат. крекинга вакуумного газойля и его смесей с 5 и 10 % отработанных растительных масел

Показатели	Вакуумный газойль				Вакуумный газойль + 5% отработанных масел				Вакуумный газойль + 10% отработанных масел			
	Катализатор											
	I	IA	II	IIA	I	IA	II	IIA	I	IA	II	IIA
Выход, % масс.												
Газы до С ₄	13,8	14,1	14,8	15,6	14,7	15,3	16,1	17,1	15,2	15,9	16,6	18,0
бензин	45,6	46,5	46,0	48,4	46,8	47,9	47,1	49,7	46,8	48,1	47,4	50,0
Легкий газойль	7,5	7,1	8,0	8,3	6,2	5,9	6,7	7,0	6,7	5,5	7,1	6,0
Тяжелый газойль	28,3	27,4	26,2	22,8	27,1	25,6	25,0	21,1	21,0	23,4	21,9	19,1
Кокс	2,6	2,5	2,7	2,4	2,8	2,7	2,9	2,6	4,0	3,8	3,9	3,6
Потери + вода	2,2	2,4	2,3	2,5	2,4	2,6	2,2	2,5	3,3	3,3	3,1	3,2
Конверсия % масс	62,0	63,1	63,5	66,4	64,3	65,9	66,1	69,4	66,0	67,8	67,9	71,6
Селективн по бензину, %	73,5	73,7	72,5	73,0	73,0	73,0	71,2	71,6	71,0	71,0	70,0	70,0

Добавление растительных масел в состав перерабатываемого вакуумного газойля приводит к увеличению выхода газа, бензина, конверсии сырья и уменьшению фракции легкого газойля.

Введение в состав основных катализаторов галлоизитов приводит к дополнительному увеличению выхода газа, бензина и уменьшению фракции тяжелого газойля и кокса.

Сравнительный прирост выходов бензина при добавлении в состав сырья 5-10 % растительных масел для использованных каталитических систем приведены на рис. 3.

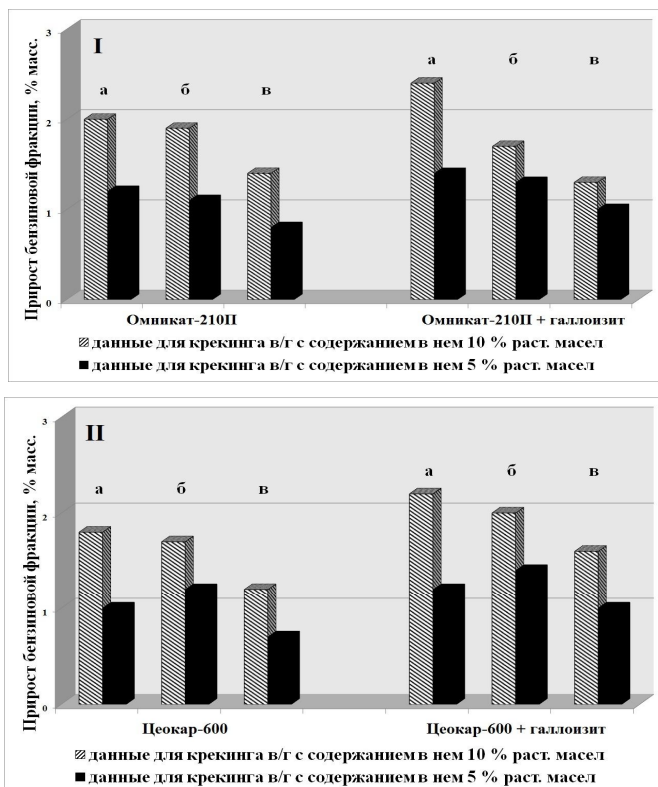


Рис. 3. Сравнение прироста выхода бензиновой фракции при крекинге вакуумного газойля с содержанием в нем 5-10 % растительных масел для каталитических систем Омникат-210П/Омникат-210П + галлоизит (I) и Цеокар-600/Цеокар-600 + галлоизит (II). а – хлопковое масло; б – подсолнечное масло; в – смесь отработанных масел

Введение в состав перерабатываемого вакуумного газойля 5-10 % растительных масел сказывается на изменении углеводородного состава получаемых бензиновых фракций, заключающийся в увеличении содержания ароматических, непредельных и изопарафиновых углеводородов. Сравнительный прирост выхода перечисленных классов углеводородов приведен на рис. 4.

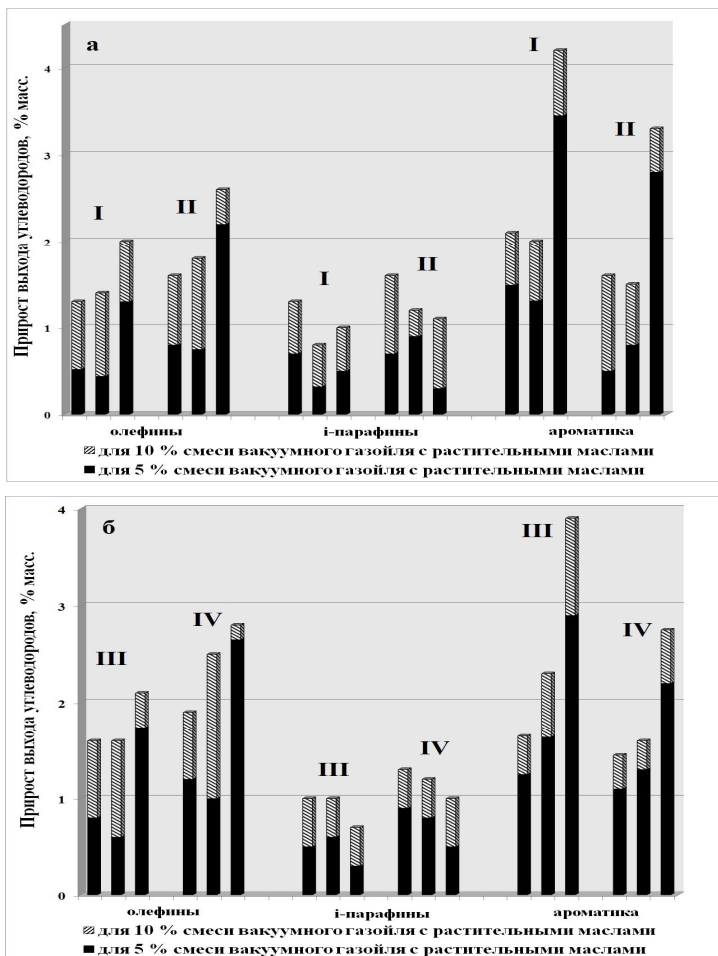


Рис. 4. Прирост выхода углеводородов при каталитическом крекинге смеси вакуумного газойля с 5 и 10 % растительных масел для каталитических систем Омникат-210П(I)/Омникат-210П + галлоизит(II) (а) и Цеокар-600(III)/Цеокар-600 + галлоизит(IV) (б)

Прирост олефиновых углеводородов при введении в состав вакуумного газойля 10 % хлопкового и подсолнечного растительных масел увеличивается в 2,5-3,1 и 2-2,6 раза, в то время как для смеси вакуумного газойля с отработанными растительными маслами прирост олефиновых углеводородов замедляется и составляет 1,5-1,1; 1,2-1,05 раза для каталитических систем Омникат-210П и Омникат-210П/галлоизит и Цекар-600-Цеокар-600/галлоизит соответственно.

Прирост ароматических углеводородов при крекинге 10 %-ого содержания отработанных растительных масел в вакуумном газойле также несколько замедляется (в 1,2-1,1 раза для каталитической системы Омникат-210П и его смеси с галлоизитами соответственно), однако это уменьшение не столь заметно, как при образовании олефиновых углеводородов.

Что касается каталитической системы Цеокар-600 и его смеси с галлоизитами, то в этом случае замедление реакций ароматизации практически не наблюдается и прирост ароматических углеводородов увеличивается 1,3-1,25 раза, в то время как для хлопкового и подсолнечного растительных масел это увеличение прироста составляет 1,3-1,2 раза. Прирост изо-парафиновых углеводородов для 10 %-ной смеси отработанных растительных масел с вакуумным газойлем, напротив, увеличивается и более заметен для каталитической системы Омникат-210П и его смеси с галлоизитами (2-3,6 раза), в то время как для катализаторов Цеокар-600 и его смеси с галлоизитами увеличение выхода изо-парафиновых углеводородов составляет 2,3-2 раза. Для случаев использования хлопкового и подсолнечного растительных масел прирост изо-парафиновых углеводородов составляет 1,85-2,5 и 1,4-2 раза и 2,3-1,33 и 1,4-1,2 раза соответственно.

По своим качественным показателям получаемые бензины идентичны бензинам, получаемым в процессе каталитического крекинга вакуумного газойля (табл. 10).

Содержание бензола в них для 5 %-ных смесей вакуумного газойля с растительными маслами составляет 1,85-2,05 % масс. при использовании катализаторов I и II, и значительно ниже 1,34-1,65 % масс. при введении в состав катализаторов галлоизитов соответственно. Увеличение содержания растительных масел в составе вакуумного газойля приводит к увеличению содержания бензола в составе бензиновой фракции до 1,94-2,35 % масс., которое уменьшается при использовании каталитических систем с галлоизитами до

1,14-1,85 % масс. соответственно.

Таблица 10

Качественные показатели бензинов от процесса кат. крекинга вакуумного газойля с отработанными растительными маслами

Показатели	Бензин каталитического крекинга (БНЗ им. Г. Алиева)	Катализатор			
		Омникат-210П	Омникат-210П + галлозит	Цеокар-600	Цеокар-600+ галлозит
		Сырье: Вакуумный газойль + 5 % смеси отработанных растительных масел			
Плотность при 20 °С, кг/м ³	726,2-738,9	739,0	738,2	737,0	736,4
Фракционный состав, °С:					
начало кипения,	35-38	37,0	37,0	37,0	35,0
10 % перегоняется при	50-70	68,0	60,0	55,0	50,0
50 % ----	104-115	115,	112,0	106,0	105,0
90 % ----	185-190	190,0	190,0	185,0	183,0
конец кипения	195-205	205,0	202,0	200,0	200,0
Йодное число I ₂ /г	30-50	40,2	44,0	45,1	49,0
Кислотность мг КОН/100 см ³	0,30-1,50	0,99	0,93	0,95	1,07
Давление насыщ. паров, кПа	38,6-54,2	43,1	45,0	46,1	47,4
Концентрация фактических смол, мг/100 см ³	0,95-2,1	1,60	1,52	1,54	1,47
Содержание серы, % масс.	0,012-0,016	0,011	0,011	0,011	0,011
Углеводород. состав, % масс.					
н-парафины	15,0-30,0	21,45	18,93	17,34	14,4
изо-парафины	20,0-30,0	24,30	25,40	24,7	27,6
нафты	7,0-16,0	6,30	7,65	7,12	7,65
олефины	15,0-18,0	17,90	19,42	19,54	20,85
ароматика, в т.ч.	23,0-0,0	30,05	28,60	31,30	29,50
бензол	1,8-3,2	1,85	1,34	2,05	1,65
Октановое число	90-91	91	91	91,5	91,5

Октановое число бензиновых фракций, полученных от процесса кат. крекинга смеси вакуумного газойля с 10 %-ым содержанием растительных масел, на 1-1,5 пункта выше, чем у бензиновых фракций, полученных от переработки сырья с содержанием 5 % растительных масел и на 2-2,5 пункта выше, чем у бензиновых фракций, полученных от переработки чистого вакуумного газойля.

Полученные бензины могут быть использованы в качестве компонента товарного бензина.

4. Исследование процесса получения низкомолекулярных олефинов и дизельных фракций при каталитическом крекинге смеси вакуумного газойля с растительными маслами

Наиболее распространенные на сегодняшний день технологии получения низкомолекулярных олефинов базируются на процессе

пиролиза природного и попутного газов, обеспечивающих выход этилена 32-33 %, при этом содержание пропилена в составе получаемых газов составляет не более 5,-7,3 % масс. Одним из возможных вариантов увеличения содержания пропилена в составе получаемых олефинсодержащих газов является проведение процесса каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций в жестком режиме.

Процесс каталитического крекинга вакуумного газойля при содержании в нем 10 % хлопкового и смеси отработанных растительных масел с целью получения олефинсодержащих газов был исследован при температуре 520-540 °С и массовой скорости подачи сырья 20-22,0 ч⁻¹ с использованием тех же катализаторов Омникат-210П, Цеокар-600 и их смесей с галлоизитами.

Прирост выхода газовой фазы по сравнению с процессом переработки чистого вакуумного газойля при идентичных условиях составляет 1,7-4,2 % и 1,8-4,5 % масс. для смеси вакуумного газойля с хлопковым маслом при использовании катализаторов Омникат-210П и его смеси с галлоизитами; а также 1,6-4,2 % и 1,8-4,2 % масс. при использовании катализаторов Цеокар-600 и его смеси с галлоизитами соответственно.

При переработке смеси вакуумного газойля с отработанными растительными маслами прирост газовой фазы составляет 2,0-4,2 % и 2,4-4,7 % масс. для каталитической системы Омникат-210П и Омникат-210П/галлоизит; а также 2,4-4,3 % и 2,8-4,5 % масс. для катализаторов Цеокар-600 и его смеси с галлоизитами соответственно.

Добавление в состав вакуумного газойля 10 % хлопкового масла в указанном интервале температур приводит к увеличению суммарного содержания олефинов С₂-С₄ в составе полученной газовой фракции на 4,5-8,2 % масс. и 2,7-4,7 % масс. при использовании каталитических систем Омникат-210П–Омникат-210П/галлоизит соответственно, в сравнение с выходом указанных олефинов при переработке указанной смеси вакуумного газойля с хлопковым маслом при температуре 500 °С.

При использовании катализаторов Цеокар-600 и Цеокар-600/галлоизит прирост в выходе олефинов составляет 4,4-6,7 и 2,8-6,3 % масс. соответственно.

Использование отработанных растительных масел в составе перерабатываемого сырья приводит к увеличению суммарного содержания олефинов – на 4,7-8,4 и 4,8-6,4 % масс. для каталитических

систем Омникат-210П – Омникат-210П/галлоизит; и 4,3-5,6 % масс. и 4,6-6,7 % масс. при использовании катализатора Цеокар-600 и его смеси с галлоизитами.

Привлекает внимание тот факт, что для всех использованных видов растительных масел и значений температур наблюдается тенденция уменьшения прироста суммарного выхода олефинов C_2-C_4 при использовании каталитических систем с галлоизитами, за исключением случая использования каталитической системы Цеокар-600/галлоизит при температуре 540 °С. В данном случае прирост в суммарном выходе олефинов составляет 1,4 и 2,4 % масс. для хлопкового и смеси отработанных масел соответственно. Однако сравнение выходов этилена в составе получаемых газов для использованных катализаторов показывает увеличение прироста его выхода при наличии в составе катализаторов галлоизитов. Так, например, прирост в выходе этилена при использовании хлопкового масла составляет 0,78-3,68 % масс. и 1-4,2 % масс., а также 1,5-2,9 и 2-3,1 % масс. для каталитических систем Омникат-210П – Омникат-210П/галлоизит и Цеокар-600 – Цеокар-600/галлоизит соответственно, причем содержание этилена в составе получаемых газов увеличивается с увеличением температуры.

В случае использования смеси отработанных растительных масел в составе перерабатываемого вакуумного газойля прирост в выходе этилена несколько больше и составляет соответственно 1,96-4,36 % и 2,38-5,68 % масс. для каталитических систем Омникат-210П и его смеси с галлоизитами. Для катализаторов Цеокар-600 и Цеокар-600/галлоизит прирост выхода этилена составляет 2,1-3,6 % и 2,2-4,6 % масс. соответственно. Следовательно, галлоизиты в составе катализаторов могут быть использованы для целенаправленного получения этилена в процессе каталитического крекинга смесевых видов сырья.

Надо отметить, что наличие галлоизитов в составе используемого катализатора, приводит также и к некоторому увеличению выхода пропилена, однако в отличие от этилена, выход которого все время повышается с увеличением температуры, максимальное содержание пропилена в составе получаемых газов наблюдается при температуре процесса 520 °С, дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению выхода пропилена для всех использованных каталитических систем. Максимальный прирост в выходе пропилена наблюдается при использовании отработанных растительных масел и со-

ставляет 3,8 % масс.

Проведены исследования процесса получения легких газойлевых фракций в процессе каталитического крекинга вакуумного газойля при содержании в нем 10 % отработанных растительных масел при температуре 460-470 °С, МСПС = 22 ч⁻¹(табл. 11).

Таблица 11

Материальный баланс процесса каталитического крекинга вакуумного газойля и его смеси с 10 % растительных масел при температуре 460-470 °С

	Катализатор							
	I		IA		II		IIA	
	Температура 460 °С							
Взято, % масс.:								
Вакуумный газойль	100	90	100	90	100	90	100	90
Растительное масло	0	10	0	10	0	10	0	10
Получено, % масс.:								
Газы до С ₄	10,5	11,5	11,3	12,0	11,0	12,1	11,6	12,7
Бензиновая фракция н.к.-200 °С	35,3	36,2	36,4	37,5	36,1	36,8	36,8	37,5
Легкий газойль 200-350 °С	21,8	26,3	19,5	25,7	22,4	27,4	23,7	22,6
Тяжелый газойль	28,4	20,8	28,8	20,0	26,0	18,1	23,5	20,3
кокс	2,0	2,8	1,8	2,5	2,2	3,0	2,1	3,5
Потери + вода*	2,0	2,4	2,2	2,3	2,3	2,6	2,3	3,4
	Температура 470 °С							
Взято, % масс.:								
Вакуумный газойль	100	90	100	90	100	90	100	90
Растительное масло	0	10	0	10	0	10	0	10
Получено, % масс.:								
Газы до С ₄	11,2	12,6	12,0	12,8	12,0	13,4	12,6	13,7
Бензиновая фракция н.к.-200 °С	36,5	37,2	38,1	38,8	37,7	38,8	39,0	39,8
Легкий газойль 200-350 °С	20,3	24,8	18,6	23,4	21,0	25,6	23,0	20,6
Тяжелый газойль	27,8	20,3	26,9	19,8	24,5	16,5	20,5	19,9
кокс	2,2	2,9	2,0	2,7	2,5	3,2	2,4	3,7
Потери + вода*	2,0	2,2	2,4	2,5	2,3	2,5	2,5	2,3

Добавление в состав перерабатываемого сырья 10 % отработанных растительных масел привело к заметному увеличению выхода фракции легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК). Так, прирост выхода ЛГКК по сравнению с выходом идентичной фракции при проведении каталитического крекинга вакуумного газойля при температуре 480 °С составил 9,0-9,4 % при использовании катализатора Омникат-210П и его смеси с галлоизитами, и 9,7-4,2 %

масс. для каталитических систем на основе Цеокара-600 в чистом виде и в смеси с галлоизитами соответственно, наибольший прирост выхода ЛГКК наблюдается для катализаторов Омникат-210П и Цеокар-600 (9,4-9,7 % масс.).

Максимальный выход бензиновой фракции при данной температуре наблюдается для каталитических систем Омникат-210П и Цеокар-600 с галлоизитами и составляет 37,5 и 36,8 % масс. соответственно.

Увеличение температуры процесса каталитического крекинга смеси вакуумного газойля с содержанием в нем 10 % отработанных растительных масел до 470 °С приводит к снижению выхода легкого газойля каталитического крекинга на 1,5-2,3 % масс. для каталитических систем Омникат-210П и Омникат-210П/галлоизит и 1,8-2,0 % масс. соответственно для катализаторов Цеокар-600 в чистом виде и с содержанием в них галлоизитов. Выход бензиновых фракций при этом, как и следовало ожидать, увеличивается и составляет 38,8- 39,8 % масс. для катализаторов Омникат-210П/ галлоизит и Цеокар-600/галлоизит. Поэтому оптимальной температурой проведения процесса с точки зрения получения максимального количества легкого газойля каталитического крекинга и сохранения бензинового фонда является 470 °С.

Сравнение качественных показателей ЛГКК, получаемых в процессе каталитического крекинга вакуумного газойля с содержанием в нем 10 % растительных масел с идентичными показателями традиционного ЛГКК показывает уменьшение содержания ароматики, серы и зольности получаемого легкого газойля при одновременном увеличении содержания в нем непредельных углеводородов. Получаемые фракции легкого газойля могут быть использованы для смешения с прямогонной дизельной фракцией, направляемой на гидроочистку.

5. Получение multifunctional кислородсодержащих добавок к дизельным топливам на основе узких и широких фракций нефтяных кислот и жирных кислот растительных масел с этилен- и пропиленгликолями

Жесткие экологические стандарты к качеству дизельных топлив и продуктам их сгорания диктуют необходимость добавления к ним кислородсодержащих соединений, среди которых сложные эфиры с длинным углеводородным радикалом являются наиболее подходя-

щими компонентами дизельных топлив в качестве модификаторов горения. Однако, наличие и других функциональных групп, кроме эфирной, значительно расширяет область использования этих соединений. Учитывая этот факт были определены оптимальные условия синтеза моноэфиров этилен- и пропиленгликолей с органическими кислотами как различных фракций нефтяных кислот (260-310, 310-360 и 260-360 °С), так и жирных кислот хлопкового, подсолнечного и кукурузного растительных масел с этилен- и пропиленгликолем с использованием гетерогенных катализаторов Цеокар-600, КУ-2-8 и оксида циркония методами этерификации и транс-этерификации в обычных условиях и под воздействием ультразвуковой кавитации.

Свойства полученных моногликолевых эфиров приведены в табл. 12 и 13.

Таблица 12

Качественные показатели моногликолевых эфиров нефтяных кислот

Показатели	Моногликолевые эфиры нефтяных кислот					
	Моноэтиленгликолевые эфиры			Монопропиленгликолевые эфиры		
	260-310 °С	310-360 °С	260-360 °С	260-310 °С	310-360 °С	260-360 °С
Плотность, кг/ м ³	945,1	951,2	948,5	954,6	958,7	957,5
Кислотное число, мг КОН/г	8,4	7,65	7,89	7,8	6,94	7,51
Эфирное число, мг КОН/г	188	190	176	181	185	171
Температура застывания, °С	-46	-47	-46	-47	-48	-48
Кинематическая вязкость, м ² /с	5,45	5,87	5,68	6,40	6,73	6,52
Коэффициент преломления	1,4526	1,4641	1,4538	1,4654	1,4629	1,4542

Установлено, что добавление в качестве ресурсосберегающих добавок до 10 % масс. моногликолевых эфиров узких, и 8 % масс. гликолевых эфиров широкой фракции нефтяных кислот в состав дизельных фракций Д1-Д2 и Д1^а приводит к увеличению температуры вспышки на 2-7 °С, снижению температур застывания на 2-6 °С, уменьшению йодного числа, снижению низшей теплоты сгорания и содержания серы полученных компаундов. Цетановые числа полученных компаундов при этом не уменьшаются, что особенно важно при добавлении их в состав дизельных топлив, отвечающих требованиям стандарта EN-590(2004). Исследование состава выхлопных газов, образующихся при сгорании полученных компаундов показало, уменьшение в них содержание оксида углерода в 2,9-4,7 и 2,3-3,5

раза, оксидов серы и азота в среднем на 8-10 % для дизельных топлив Д1 и Д2 соответственно. Дымность полученных компаундов на основе прямогонной дизельной фракции с содержанием в ней 10 % моноэтиленгликолевых эфиров фракции 260-310 °С снижается на 31 %.

Таблица 13

Качественные показатели моногликолевых эфиров жирных кислот

Показатели	Моноэтиленгликолевые эфиры жирных кислот растительных масел			Монопропиленгликолевые эфиры жирных кислот растительных масел		
	хлопкового	подсолнечного	кукурузного	хлопкового	подсолнечного	кукурузного
Плотность при 20 °С, кг/м ³	955,6	960,7	957,4	965,2	970,5	967,3
Кислотное число мг КОН/г	7,3	9,1	8,6	7,8	8,3	8,9
Эфирное число, мг КОН/г	186	190	195	185	187	190
Гидроксильное число, мг КОН/г	86	88	90	84	87	89
Кинематическая вязкость при 20 °С мм ² /с	6,45	6,35	6,39	6,92	6,72	6,86
Температура застывания, °С	-16	-18	-18	-15	-16	-16
Йодное число г I ₂ /100 г	73,87	82,10	89,60	71,20	80,23	87,32

Наличие в составе молекул синтезированных моногликолевых эфиров исследованных фракций нефтяных кислот подвижной –ОН группы делает их подходящими добавками для дизельных топлив с целью снижения диаметра пятна износа и улучшения антистатических характеристик обессеренных дизельных топлив.

С этой целью были приготовлены компаунды на основе гидроочищенной прямогонной дизельной фракции Д1 при содержании в ней 0,005-0,03 % масс. указанных выше эфиров и исследованы смазывающие свойства полученных топливных композиций посредством определения диаметра пятна износа (ДПИ) металла трущихся поверхностей. При ДПИ дизельной фракции Д1 0,595 мм добавление в нее 0,0150 % масс. моноэтилен- и монопропиленгликолевых эфиров фракций 260-310 °С, 310-360 °С и 260-360 °С НК обеспечивает необходимое по стандарту значение ДПИ 0,450-0,460 мм. При увеличении содержания эфиров до 0,02 % масс. наблюдаются минимальные значения ДПИ (0,420-0,430 мм), дальнейшее увеличение содержания моногликолевых эфиров исследованных фракций НК в

составе дизельной фракции не влияет существенно на изменение ДПИ. При этом наибольшим смазывающим свойствами обладают моногликолевые эфиры наиболее легкокипящей фракции НК, т.е. фракции 260-310 °С.

Антистатические свойства дизельных топлив измеряются путем определения их удельной электропроводности (УЭП), которая для глубоко обессеренных топлив составляет 2-8 пСм/м.

Улучшение антистатических свойств дизельных фракций было достигнуто введением в их состав 0,005 % масс вышеперечисленных гликолевых эфиров исследованных фракций нефтяных кислот, при котором УЭП полученных компаундов повышается до минимально требуемого по стандарту значения 150 пСм/м.

Моногликолевые эфиры жирных кислот подсолнечного, кукурузного и хлопкового растительных масел были исследованы в качестве ресурповышающих добавок к дизельным фракциям Д1, Д2 и Д1^а(П) и было выявлено, что добавление их в состав указанных дизельных фракций в количестве 3-7% масс. наряду с увеличением их ресурсов приводит также и к улучшению ряда качественных показателей полученных компаундов, среди которых повышение температуры вспышки на 3-7 °С, уменьшение зольности (в 1,8-2,2 раза), содержания серы (на 3-4,8 %) и ароматических углеводородов (на 2,7-5,1 %) в составе полученных компаундов.

Исследование состава выхлопных газов, образующихся при сгорании полученных компаундов с добавлением 5 % моноэтиленгликолевых эфиров жирных кислот хлопкового, кукурузного и подсолнечного растительных масел показало снижение содержания оксида углерода в составе выхлопных газов в 3,8-4,1 раза, а добавление идентичного количества монопропиленгликолевых эфиров привело к снижению продуктов неполного сгорания углерода в 3,6-3,9 раза. Уменьшение содержания оксидов серы и азота для моноэтиленгликолевых эфиров жирных кислот исследованных растительных масел составляет 4,6-8,3 % масс.; для монопропиленгликолевых – 4,0-8,0 % масс.

Влияние добавления моногликолевых эфиров на противозносные свойства получаемых топливных композиций определено при концентрациях вышеперечисленных эфиров 0,0025-0,010 % масс. (табл. 14).

Таблица 14

Противоизносные характеристики дизельной фракции Д1 при добавлении этилен- и пропиленгликолевых эфиров жирных кислот различных растительных масел

Концентрация добавок, % масс.	0,0025	0,0050	0,010
Эфиры, полученные на основе:	Диаметр пятна износа, мм		
Хлопкового масла			
пропиленгликолевый эфир	0,534	0,458	0,423
этиленгликолевый эфир	0,525	0,436	0,413
Кукурузного масла			
пропиленгликолевый эфир	0,527	0,456	0,419
этиленгликолевый эфир	0,519	0,424	0,410
Подсолнечного масла			
пропиленгликолевый эфир	0,523	0,460	0,414
этиленгликолевый эфир	0,515	0,457	0,405

При содержании этих эфиров в топливе 0,005 % масс. наблюдается максимальный эффект противоизносных свойств, диаметр пятна износа при этой концентрации добавок составляет от 0,424 до 0,460 мм, что удовлетворяет требованиям EN-590(2004).

При дальнейшем увеличении содержания добавок в топливе диаметр пятна износа существенно не меняется, поэтому оптимальной концентрацией синтезированных этилен- и пропиленгликолевых эфиров жирных кислот растительных масел в топливе является 0,0050 % масс.

Изучение антистатического эффекта моноэтилен- и монопропиленгликолевых эфиров жирных кислот хлопкового (МЭГЭЖКХМ), подсолнечного (МЭГЭЖКПМ) и кукурузного (МЭГЭЖККМ) растительных масел изучено при увеличении содержания указанных эфиров в составе исследованных дизельных фракций от 10 до 100 ppm (рис. 5). УЭП дизельной фракции в случае использования МЭГЭЖКХМ увеличивается от 34 до 204 пС/м; для случаев использования МЭГЭЖКПМ и МЭГЭЖККМ увеличение УЭП составляет соответственно от 45-212 пС/м и 39-213 пС/м и при содержании указанных эфиров в составе исследуемой дизельной фракции 75 ppm УЭП полученных топливных композиций (173-181 пС/м) удовлетворяет требованиям стандарта.

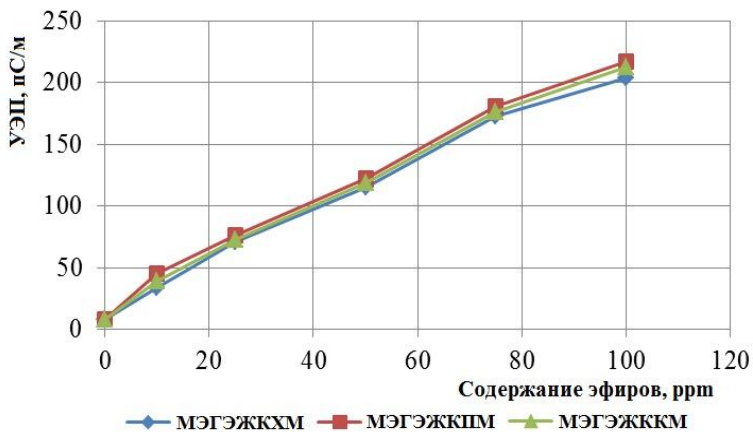


Рис. 5. Изменение УЭП дизельной фракции Д1 в зависимости от концентрации моноэтиленгликолевых эфиров ЖКХМ, ЖКПМ и ЖККМ

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия синтеза моноалкиловых эфиров подсолнечного, пальмового и хлопкового (нерафинированных), а также подсолнечного, оливкового и кукурузного рафинированных растительных масел и спиртов C_1-C_5 с использованием катализаторов гидроксида калия, аминоксидов, бис-(1,3-диэтиламино)-пропана и N-амил-этанолamina и исследованы качественные показатели как самих полученных эфиров, так и их 5 и 10 % компаундов с дизельными фракциями, отвечающими требованиям EN-590(2000) и EN-590(2004) и выявлено, что добавление указанных количеств полученных моноалкиловых эфиров растительных масел приводит к улучшению показателей качества полученных компаундов и улучшению продуктов их сгорания для всех типов использованных дизельных фракций.
2. Выявлено, что уменьшение содержания монооксида углерода в составе выхлопных газов составляет 21,7-24,7 и 36,5-40,3 % масс.; оксидов серы 5,1-6,8 % масс. и 8,0-11,0 % масс.; оксидов азота – 5,8-9,8 % масс. и 7,6-10,5 % масс. соответственно. Дымность 10 %-ной композиции метиловых эфиров с дизельной фракцией Д1^а уменьшается на 44 % масс. в сравнении с дымностью той же дизельной фракции без добавления биодизельных эфиров.
3. Разработана методика получения биодизельных топлив с применением ультразвукового кавитационного реактора с использованием рафинированных и нерафинированных сортов растительных масел при использовании в качестве катализатора гидроксида калия и выявлено, что использование ультразвукового кавитационного реактора позволяет снизить время проведения процесса транс-этерификации растительных масел метанолом до 30 с, при этом время полного цикла получения биодизельных эфиров растительных масел составляет 30 мин.
4. Собрана и опробована пилотная кавитационная установка для получения биодизельных эфиров на основе подсолнечного и хлопкового растительных масел и метанола и выявлено, что качественные показатели метиловых эфиров подсолнечного и хлопкового масел, полученных на этой установке, полностью соответствуют требованиям стандарта EN 14214.

5. Исследованы процессы получения бензинов, дизельных фракций и олефинсодержащих газов из растительных масел в чистом виде и при вовлечении их в состав соответствующих нефтяных фракций в процессах каталитического крекинга и гидроочистки с использованием промышленных катализаторов Омникат-210П и АГКД-400БН, Цеокар-600 и новых каталитических систем на основе природных галлоизитов
6. Установлено, что введение галлоизитов в состав катализатора гидроочистки АГКД-400БН смещает реакцию деоксигенирования молекул жирных кислот в сторону реакции декарбоксилирования, в связи с чем уменьшается содержание воды в катализате на 25-37,5 % масс., сокращается потребление водорода на 4,2-8,3 % масс. и уменьшается коксообразование на основном катализаторе на 25 % масс. Установлено также, что галлоизиты при этом выполняют функции катализаторов деметаллизации.
7. Установлено, что варьированием сырья и условий проведения процесса гидроочистки и гидрирования как исследованных сортов растительных масел в чистом виде, так и их смесей с минеральными дизельными фракциями возможно получение дизельных топлив, соответствующих стандартам EN-590 (2000)-EN-590 (2004).
8. Установлено, что введение 10 % растительных масел в состав сырья каталитического крекинга приводит к увеличению ресурсов получаемых бензинов на 2,5 % при одновременном увеличении октанового числа на 2 пункта, увеличению суммарного содержания олефинов C_2-C_4 в составе получаемых газов на 4,5-8,2 % масс., и повышению выхода легкого газойля на 9,4-9,7 % масс. при соответствующих режимах проведения процесса.
9. Установлено, что добавление галлоизитов в состав катализатора каталитического крекинга Омникат-210П позволяет снизить содержание ароматических углеводородов в составе бензиновой фракции на 1,8-1,1-1,9 % масс. в случае использования хлопкового, подсолнечного и смеси отработанных растительных масел соответственно.
10. Определены оптимальные условия получения моноэтилен- и монопропиленгликолевых эфиров растительных масел и жирных кислот, выделенных из растительных масел, а также узких и широких фракций нефтяных кислот, с использованием гетерогенных катализаторов Цеокар-600, КУ-2-8 и оксида циркония

методами этерификации и транс-этерификации в обычных условиях и под воздействием ультразвуковой кавитации.

11. Установлено, что полученные моногликолевые эфиры фракций нефтяных кислот и жирных кислот растительных масел могут быть использованы в качестве ресурсоповышающих, противозносных и антистатических добавок к дизельным топливам

12. Выявлено, что добавка к дизельным дистиллятам 5-10 % моногликолевых эфиров исследованных фракций нефтяных кислот и 3-7 % жирных кислот растительных масел способствует улучшению как качественных показателей полученных топливных компаундов, так и продуктов их сгорания. Установлено уменьшение дымности на 31 % и содержания монооксида углерода в 2,9-4,7 раза в отработанных газах при сгорании исследованных топливных компаундов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. М.И.Рустамов, В.М.Аббасов, Т.А.Мамедова, Н.Н. Пириев Экологические проблемы Земли и альтернативные источники энергии. Баку, Элм, 2008, 717 с.
2. T.A Mammadova, F.A.Babayeva, M.I.Rustamov. Biodiesel fuel-modern state and prospects // Processes of petrochemistre and oil refining, № 4(27), 2006, p. 15.
3. Т.А. Мамедова Современные тенденции в производстве альтернативных топлив // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, Баку, № 1(28) 2007, с. 40.
4. М.И.Рустамов, В.М.Аббасов, Т.А.Мамедова, Ф.А. Бабаева Современные тенденции получения биомоторных топлив // Азербайджанское нефтяное хозяйство. № 4, 2008, с. 76.
5. Р.В.Алиева, Т.А.Мамедова, Н.К.Андрющенко, В.М.Аббасов, М.И.Рустамов, Получение дизельных топлив на основе растительного сырья Азербайджана // Процессы нефтехимии и нефтепереработки», Баку, № 1 (28), 2007, с. 37.
6. М.И. Рустамов, В.М. Аббасов, Т.А. Мамедова, А.Г. Талыбов, Н.К. Андрющенко. Различные варианты получения экологически чистых дизельных топлив на основе растительного сырья Азербайджана // Процессы нефтехимии и нефтепереработки», Баку, № 3-4(35-36), 2008, с. 140-150.
7. В.М. Аббасов, Т.А. Мамедова, М.И. Рустамов, А.Г. Талыбов, Н.К. Андрющенко. Биодизельные топлива из растительного сырья Азербайджана / Материалы конференции посвященной 100-летию акад. М.Ф. Нагиева, НАНА, Институт Химических Проблем, Баку, 2008, С. 198.
8. Т.А. Мамедова, Н.К. Андрющенко, С.З. Алиева, Э.Н. Аскерова, З.М. Алиева. Исследование процесса получения экологически чистых дизельных топлив путем совместной переработки нефтяного и растительного сырья // Азербайджанский химический журнал, 2010, № 1, с. 184-188.
9. А.Г. Талыбов, Т.А. Мамедова, Х.Р. Велиев, З.М. Алиева, В.М. Аббасов. Использование тетраметиламмоний гидроксида в качестве катализатора транс-этерификации растительных масел // Процессы нефтехимии и нефтепереработки», Баку,

- 11(2),42 2010, с. 204.
10. В.М. Аббасов, Т.А. Мамедова, М.И. Рустамов, А.Г. Талыбов. Варианты получения экологически чистых дизельных топлив и добавок к ним на основе органических кислот растительного и нефтяного происхождения / Тезисы докладов VII Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященной 80-летию Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана. 29 сентября-2 октября 2009 г., с. 15.
 11. Т.А. Мамедова, А.Г. Талыбов, Х.Р. Велиев, З.М. Алиева, В.М. Аббасов. Трансэтерификация высших жирных кислот в присутствии аминоксодержащих соединений / Professor A.Z. Verdzadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş «Üzvi reagentlər ana-kitik kimyada» Respublika Konfransı, Bakı, 24-25 noyabr 2009 il, S. 76.
 12. Н.К. Андриющенко, Т.А. Мамедова, Э.Н. Аскерова, М.И. Рустамов. Исследование процесса получения экологически чистых дизельных топлив путем совместной переработки нефтяного и растительного сырья / Тезисы докладов VIII международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» Гродно, 29-30 октября 2009 г., с. 195-197.
 13. В.М. Аббасов, М.И. Рустамов, Т.А. Мамедова, Н.К. Андриющенко, Э.Н. Аскерова, Х.Р. Велиев. Получение дизельных топлив нового поколения гидроочисткой смеси нефтяного и растительного сырья // Химия и технология топлив и масел, 2010, № 3, с. 8-11.
 14. M.İ. Rüstəmov, V.M. Abbasov, T.A. Məmmədova, A.H., Talibov X.R.Vəliyev, Z.M. Əliyeva. Patent I 2011 0061. Azərbaycan Respublikası Standartlaşdırılma, Metrologiya və Patent üzrə Dövlət Komitəsi.
 15. T.A. Mammadova, A.H. Talibov, N.K. Andrushenko, E.N. Askero-va, X.R. Veliev, Z.M. Alieva. Amine containing compounds as catalyst for producing of biodiesel fuels / International conference «Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals» St. Peterburg, Tsars Village, 2010. P. 123.
 16. Х.Р. Велиев, Т.А. Мамедова, А.Г. Талыбов, Н.Р. Абдуллаева, Э.Н. Аскерова. Этиленгликолевые эфиры нефтяных кислот как добавки к дизельным топливам // Азербайджанский химический журнал, 2010, № 4, с.134.

17. Т.А. Мамедова, Н.К. Андриющенко, Э.Н. Аскерова, М.И. Рустамов. Подбор каталитической системы для процесса гидроочистки смеси нефтяной дизельной фракции и растительных масел / Азербайджано-Российский симпозиум с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки», 28-30 сентября 2010 г., С. 222.
18. Т.А. Мамедова. Интенсификация методов получения биодизельных топлив нового поколения // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, № 11, 3(43), 2010, с. 225-238.
19. Н.К. Андриющенко, Т.А. Мамедова. Получение экологически чистых дизельных топлив на НПЗ / Всероссийская научная молодежная школа с международным участием «Возобновляемые источники энергии», Москва, 24-26 ноября 2010 г. С. 29.
20. Т.А. Мамедова. Варианты получения перспективных моторных топлив с использованием альтернативного сырья // Мир нефтепродуктов. 2010 г., № 8, с. 9-13.
21. Т.А. Мамедова, А.Г. Талыбов, Х.Р. Велиев, Н.Р. Абдуллаева, Э.Н. Аскерова, В.М. Аббасов. Синтез этиленгликолевых эфиров нефтяных кислот и использование их в качестве добавок к дизельным топливам // Нефтехимия, том 51, № 3, 2011, с. 233.
22. Т.А. Мамедова, Н.Р. Абдуллаева, Т.А. Исмаилов, Р.С. Магеррамов, Х.Р. Велиев, В.М. Аббасов. Синтез и исследование антистатических присадок к дизельным топливам на основе нефтяных кислот // Нефтехимия, том 51, № 4, 2011, с. 309.
23. Т.А. Мамедова. Перспективы развития биотопливной промышленности в свете экологической и продовольственной безопасности // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, Баку, 12, 2(46) 2011, с. 133.
24. Н.К. Андриющенко, Х.Р. Велиев, А.Г. Талыбов, З.М. Алиева, Т.А. Мамедова. Противоизносные и антистатические присадки к дизельным топливам на основе растительного сырья / Тезисы докладов IX международной научно-технической конференции «Энерго и материалосберегающие экологически чистые технологии». г. Гродно, 20-21 октября, 2011, с. 92-93.
25. Т.А. Мамедова, Н.К. Андриющенко, Э.Н. Аскерова, М.И. Рустамов. Растительные масла в качестве сырья для получения экологически чистых дизельных топлив на НПЗ / Тезисы докла-

- дов III-ей Международной научно-технической конференции «Альтернативные источники сырья и топлива» Минск, 24-26 мая 2011 г, С. 57.
26. Т.А. Мамедова, Н.К. Андриющенко, Э.Н. Аскерова, Ш.Н. Абдулова. Каталитическая система для проведения процесса гидрочистки смеси нефтяного и растительного сырья / Тезисы докладов на Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ». г. Новосибирск 3-7 октября, 2011, С. 261.
 27. Х.Р.Велиев, Т.А. Мамедова, А.Г. Талыбов, З.М. Алиева, Х.Ш. Теюбов. Многофункциональные присадки к дизельным топливам на основе растительного сырья / Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Москва, 3-7 октября 2011 г. С. 262.
 28. Т.А. Мамедова. Биотоплива с точки зрения экологической и продовольственной безопасности / XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 25-30 сентября 2011, том 4, с. 84.
 29. Х.Р. Велиев, Т.С. Лятифова, С.К. Алиева, З.М. Алиева, Т.А. Мамедова. Ресурсосберегающие добавки к дизельным топливам на основе гликолевых эфиров жирных кислот / Конференция молодых ученых по нефтехимии, посвященная 100-летию со дня рождения проф. К.В. Топчиевой, 13-16 сентября 2011 г., с. 239.
 30. V.M. Abbasov, T.A. Məmmədova, X.R. Vəliyev, A.N. Talibov. Yağ turşuları efirlərinin dizel yanacağına əlavə kimi tədqiqi // Naxçıvan Dövlət Universiteti. Elmi Əsərlər. Fizika-riyaziyyat və texnika Elmləri seriyası, 2010, C.6, № 4, s.52-57.
 31. А.Г. Талыбов, Х.Р. Велиев, Э.Н. Аскерова, В.М. Аббасов, Т.А. Мамедова. Гликолевые производные органических кислот как противоизносные присадки к дизельным топливам // Сумгайытский государственный Университет Научные известия. Раздел естественных и технических наук, 2010, № 4, с. 29.
 32. V.M. Abbasov, T.A. Məmmədova, X.R. Vəliyev, A.N. Talibov, Z.M. Əliyev, E.N. Əsgərova. Neft turşularının propilenqlikol efirlərinin dizel yanacağına əlavə kimi təbiiqi // Azərbaycan Neft Təsərrüfatı jurnalı, 2011, №4, s.34-38.
 33. Т.А. Мамедова. Экологически чистые дизельные топлива и добавки к ним на основе органических кислот растительного и нефтяного происхождения // Сумгайытский Государственный

- Университет. Научные известия. Раздел Естественных и технических наук, Том 12, № 1 2012, с. 39-56.
34. Т.А. Мамедова, Н.К. Андрющенко, Т.С. Ляtifова, Э.Н. Аскерова, Ш.Н. Абдулова, Х.Д. Ибрагимов. Исследование процесса каталитического крекинга смеси вакуумного отгона и хлопкового масла на цеолитсодержащем катализаторе // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, № 2 (50) 2012, с. 152-160.
 35. Х.Р. Велиев, Н.К. Андрющенко, Т.А. Мамедова, Х.Г. Касаменли, В.М. Аббасов. Присадки к дизельным топливам на основе растительного сырья / Международный конгресс «Биотоплива-2012», 14-16 апреля, 2011 г., Москва, С. 35.
 36. Т.А. Мамедова, Н.К. Андрющенко, Т.С. Ляtifова, Х.Р. Велиев, З.М. Алиева. Крекинг смеси вакуумного газойля и хлопкового масла на цеолитсодержащем катализаторе / IV Российская Конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием), 18-21 сентября 2012 г., Звенигород.
 37. H.R. Veliyev, Mammadova T.A., A.H. Talybov, Kh.G. Kasamanli, V.M. Abbasov. Synthesis of oxygenated additives to diesel fuels based on vegetable oils / International Conference CCOS-2012. Catalyses in organic Chemistry. Moscow – Sankt-Petersburg. 15-20 September. 2012.
 38. V.M. Abbasov, T.A. Məmmədova, X.R. Vəliyev, T.S. Lətifova, Z.M Əliyeva. Dizel yanacaqlarının antistatik xassəsinin yüksəldilməsi / Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии. Баку, 3-6 октября, 2012, с. 88-89.
 39. V.M. Abbasov, T.A. Məmmədova, X.R. Vəliyev, E.N. Əskərova, S.K. Əliyeva Dizel yanacaqlarının aşağı temperatur xassələrinin yaxşılaşdırılması / VIII Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по нефтехимии, 3-6 октября 2012 г, С. 86.
 40. Т.А. Мəmmədova, V.M. Abbasov, X.R. Vəliyev, X.H. Kəsəmənlі. Neft turşularının monoetilenqlikol və monopropilenqlikol efirlərinin dizel yanacağına yağlama xassəsini artıran əlavə kimi tədqiqi / Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской Конференции по Нефтехимии. Баку, 3-6 октября, 2012, с. 301-302.
 41. Н.К. Андрющенко, Т.А. Мамедова, Х.Ш. Теюбов, Н.В. Гасанханова, В.М. Аббасов. Деоксигенирование линоленовой кис-

- лоты с использованием каталитических систем на основе АГКД-400БН / VIII Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по нефтехимии, 3-6 октября 2012 г, с. 426.
42. Н.Р. Абдуллаева, Т.А. Исмаилов, Н.Г. Керимова, Т.А. Мамедова, С.А. Мамедханова. Оксифиры природных нефтяных кислот как добавки, уменьшающие токсичность выхлопных газов / VIII Бакинская Международная Мамедалиевская Конференция по нефтехимии, 3-6 октября 2012 г, с. 85.
 43. V.M. Abbasov, T.A. Mammadova, Kh.R. Veliyev, E.N., Askerova Kh.H., Kasamanli, B.B. Guliyev. Improvement of the lubricating property of hydrotreated diesel fuels / Euro-Eco-2012. Hannover, 29-30 November 2012, p. 11.
 44. V.M., Abbasov, T.A. Mammadova. Investigation of monoglicol esters of acids derived from vegetable oils as oxygenated additives to diesel fuel / Euro-Eco-2012. Hannover, 29-30 November 2012, p. 12.
 45. Т.А. Мəммədova, Talıbov A.H., Teyubov X.Ş., Əliyeva Z.M., Həsənxanova N.V., Abbasov V.M. Biodizel efirlərinin ultrasəs kavitasiya üsulu ilə alınması / Akad. H. Əliyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya: Təbiət və Cəmiyyət Problemləri” mövzusunda II Beynəlxalq Elmi Konfrans. 7-8 noyabr 2012 il, s. 64.
 46. V.M. Abbasov, T.A. Məmmədova, X.R. Vəliyev, X.H. Kəsəmənli, B.B. Quliyev Dizel yanacaqların ekoloji göstəricilərinin yüksəldilməsi / Akad. H. Əliyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş “Ekologiya: Təbiət və Cəmiyyət Problemləri” mövzusunda II Beynəlxalq Elmi Konfrans. 7-8 noyabr 2012 il, s. 85.
 47. Т.А. Мамедова. Этилен- и пропиленгликолевые эфиры жирных кислот как антистатические и проивоизносные присадки к дизельным топливам // Автогазозаправочный комплекс и альтернативное топливо, № 6(66), 2012, с. 24-30.
 48. Т.А. Мəммədova, V.M. Abbasov, X.R. Vəliyev, X.H. Kəsəmənli, B.B. Quliyev. Bitki yağları əsasında alınan turşuların və onların monoetilenglikol efirlərinin az kükürlü dizel yanacaqlarının yağlama xassəsinə təsirinin tədqiqi // Kimya Problemləri Jurnalı . № 2, 2012, s. 186-193.
 49. Т.А. Мəммədova, X.R. Vəliyev, X.H. Kəsəmənli, V.M. Abbasov, N.R. Abdullayeva. Az kükürlü dizel yanacaqlarının antistatik və

- yağlama xassələrinin yüksəldilməsi // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2012, № 1, s.13-17.
50. V.M. Abbasov, T.A. Məmmədova, X.R. Vəliyev, X.H. Kəsəmənli, B.B. Quliyev. Pambıq yağı əsasında alınan turşuların monoqlik efirlərinin sintezi // Sumqayıt Dövlət Universiteti. Elmi Xəbərləri. Təbiət və texnika elmlər bölməsi. 2012, c.12, № 3, s.10-16.
51. Т.А. Мамедова, Н.К. Андрющенко, Т.С. Лятифова, Э.Н. Аскерова, Х.Ш. Теюбов, Х.Г. Кесеменли. Получение бензинов каталитического крекинга переработкой смеси нефтяного и растительного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия, № 11, 2012, с. 15-18.
52. Т.А. Мамедова. Получение биодизельных топлив с применением ультразвукового кавитатора // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо, №8(68),2012, с. 3-8.
53. Т.А.Мəmmədova, А.Н.,Талибов, Z.M. Əliyeva, S.K. Əliyeva, Z.Ş. Bağırov. İon mayələrinin iştirakı ilə biodizelin alınması. Ümummillı lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş I Beynəlxalq Kimya və Kimya Mühəndisliyi Konfransı. 17-21 Aprel 2013-cü il, Bakı, Azərbaycan, S. 1122.
54. Т.А. Мəmmədova, X.Ş. Teyyubov, N.V. Həsənxanova, E.N., Əsgərova, T.S. Lətifova. İlkın emal benzin fraksiyasının bitki yağı ilə termiki çevrilməsində C₂-C₄ olefinlərin alınması // Ümummillı lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş I Beynəlxalq Kimya və Kimya Mühəndisliyi Konfransı. 17-21 Aprel 2013-cü il, Bakı, Azərbaycan, S. 930.

Təranə Aslan qızı Məmmədova

NEFT VƏ BİTKİ MƏNŞƏLİ ÜZVÜ TURŞULAR ƏSASINDA EKOLOJİ TƏHLÜKƏSİZ MÜHƏRRİK YANACAQLARININ VƏ ONLARA OLAN ƏLAVƏLƏRİN ALINMASI PROSESLƏRİNİN TƏDQIQI VƏ İŞLƏNİB HAZIRLANMASI

XÜLASƏ

Azərbaycanın bitki xammalı əsasında biodizel yanacaqlarının alınmasının elmi əsasları öyrənilmişdir. Katalizator kimi qələvi və amintərkibli birləşmələrdən istifadə etməklə rafinə edilmiş və rafinə edilməmiş bitki yağlarından adi və ultrasəsli kavitasiya üsulunu tətbiq etməklə biodizel yanacaqlarının alınma metodkası işlənib hazırlanmışdır.

Maksimal məhsuldarlığı 720 l/saat olan ultrasəsli kavitatordan istifadə etməklə biodizel yanacaqlarının alınması üçün pilot qurğusunun layihə-texniki sənədləri hazırlanmış və qurğu yığılmışdır.

Bitki yağlarının və onların uyğun yağın neft fraksiyaları ilə qarışığının sənaye АГКД-400БН və Омникат-210П, ağır neft məhsulları üçün tətbiq olan Цеокap-600 katalizatorlarından və onların təbii haloizitlərlə qarışıqlarından ibarət yeni katalitik sistemlərdən istifadə etməklə katalitik krekinq və hidrotəmizlənmə proseslərində benzin, dizel yanacaqlarının və olefin tərkibli gazların alınma prosesləri tədqiq edilmişdir.

Təyin edilmişdir ki, hidrotəmizlənmə və hidrogenləşdirmə proseslərinin xammalı və aparılma şəraitini dəyişdirməklə tədqiq edilmiş bitki yağlarının təmiz halda və onların mineral dizel fraksiyaları ilə qarışığından EN-590(2000)-EN-590(2004) standartlarına uyğun dizel yanacağı almaq mümkündür.

Bitki yağlarının təmiz halda və vakuum qazoylu ilə qarışığı şəklində Омникат-210P və Seokar-600 sənaye katalizatorların, eləcə də haloizitlər cəlb etməklə yeni katalitik sistemlərdən istifadə etməklə benzin, dizel fraksiyaları və olefin tərkibli gazların alınma prosesləri tədqiq edilmiş və alınan məhsulların keyfiyyət göstəriciləri təyin edilmişdir.

Təyin edilmişdir ki, katalitik krekinqin xammalına 10 % bitki yağı əlavə etdikdə alınan benzinlərin resursları 2,5 %, eyni zamanda oktan ədədi də 2 punkt, C₂-C₄olefinlərin çıxımı 4,5-8,2 %, yüngül qazoylu fraksiyasının çıxımı işə 9,4-9,7 % prosesin müxtəlif rejimlərdə aparılmasından asılı olaraq artır.

Neft turşularının dar və geniş fraksiyalarının, həmçinin bitki yağlarının turşularının etilen və propilenglikol əfirlərinin alınmasının optimal şəraiti tədqiq olunub və alınan əfirlər dizel yanacaqlarına çox funksiyalı əlavələr kimi istifadəsi təsdiq olunub.

Tarana Aslan qizi Mammadova

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF PROCESS FOR PRODUCING AN ENVIRONMENTALLY SAFE MOTOR FUELS AND ADDITIONS TO THEM ON THE BASIS ON ORGANIC ACID OF OIL AND VEGETABLE ORIGIN

SUMMARY

It was studied the scientific fundamentals of biodiesel fuels based on vegetable raw materials of Azerbaijan, developed a method of biodiesel fuels on the basis of refined and unrefined vegetable oils using alkaline catalysts and amine-containing compounds by conventional method and with the use of ultrasonic cavitation.

Designed and assembled bigger pilot plant produce biodiesel fuels using ultrasonic cavitator maximum capacity of 720 l/h.

It was investigated processes producing of gasoline, diesel fractions and low molecule olefins by catalytic creaking and hydrotreating processes both the oils and their mixtures with appropriate oil fractions with industrial catalysts АГКД-400БН, Омникат-210П, catalyst for processing of heavy feedstocks Цеокар-600 and investigated new catalytic systems with a combination of the above catalysts with natural halloysite.

It was founded that by varying the materials and conditions of hydrotreating and hydrogenation processes of tested varieties of oils in pure form and mixtures thereof with mineral diesel fractions may receive diesel fuels to appropriate standards EN-590(2000)-EN-590(2004).

It was studied processes of producing gasoline, diesel fractions and olefin gases during catalytic cracking of vegetable oils in a pure form and in mixture with vacuum gas oil using as industrial catalysts Omnikat-210P and Seokar-600, as well as new catalyst systems involving halloysite and studied qualitative indicators products.

It was founded that the introduction of the 10 % of vegetable oils in the feed composition of the catalytic cracking unit may increase the resources of the gasolines by 2.5 % and simultaneous increase the octane number by 2 points; an increase in the total content of C₂-C₄ olefins in the product gases at up to 4.5-8 2 % wt. and increases the yield of light gas up to 9,4-9,7 % wt. under the proper modes processes.

Сдано в набор: 21.04.2014
Формат бумаги: 60×90 1/16
Тираж: 100 экземпляров

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akademik Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV adına NEFT-KİMYA
PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazma hüququnda

TƏRANƏ ASLAN QIZI MƏMMƏDOVA

**NEFT VƏ BİTKİ MƏNŞƏLİ ÜZVİ TURŞULAR ƏSASINDA
EKOLOJİ TƏHLÜKƏSİZ MÜHƏRRİK YANACAQLARININ VƏ
ONLARA OLAN ƏLAVƏLƏRİN ALINMASI PROSESLƏRİNİN
TƏDQIQI VƏ İŞLƏNİB HAZIRLANMASI**

İxtisas: 3321.01 – Neft-qaz-daş kömür emalı və texnologiyası

Texnika elmləri doktoru alimlik dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2014