

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI  
AKADEMİK Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV ADINA  
NEFT-KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**GÜLBƏNİZ SİYAVUŞ QIZI MUXTAROVA**

**TƏBİİ ALÜMOSİLİKATLAR VƏ ONLARIN (Ni, Co)  
METALLARLA MODİFİKASİYALARINDAN ALINMIŞ  
KATALİZATORLARIN İŞTİRAKI İLƏ QUDRONUN  
HİDROKREKİNQİ**

İxtisas: 2314.01 – Neft kimyası

Texnika elmləri doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

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

**BAKI - 2017**

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

**Elmi məsləhətçilər:**

- akademik **M.İ. Rüstəmov**
- t.e.d. **H.C. İbrahimov**

**Rəsmi opponətlər:**

- t.e.d. **E.Ş.Abdullayev**
- t.e.d., prof. **D.G. Həsənov**
- k.e.d., prof. **İ.Q.Məmmədov**

**Aparıcı təşkilat:**

- **AMEA-nın Kataliz və Qeyri-Üzvi kimya İnstitutu, Kimyəvi Texnoloji Proseslərin modelləşdirilməsi laboratoriyası**

Müdafə « 26 may » 2017-ci il saat 10<sup>00</sup>-da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu nəzdində D 01.031 Dissertasiya Şurasının iclasında olacaqdır.

**Ünvan AZ 1025, Bakı, Xocalı pr.30**

Dissertasiya işi ilə Y.H. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat « 21 aprel 2017-ci il tarixində göndərilmişdir.

**D 01. 031 Dissertasiya Şurasının elmi katibi,**

**Kimya elmləri doktoru, professor**

**M.C.İbrahimova**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı.** Məlumdur ki, 2000-ci ilin sonlarından başlayaraq Azərbaycanın dünya

iqtisadiyyatına inteqrasiya olunmasında neft ixracatının önəmli rolu olmuşdur. Azərbaycan ilbəl neftin istehsalını və satışını artırmaqla dövlət büdcəsinə və Dövlət Neft Fonduna böyük miqdarda valyuta daxilolmalarını təmin etmiş oldu. Lakin bu maliyyə imkanlarından neft-kimya kompleksinin yenidən qurulması, onun strukturunun mükəmməlləşdirilməsi üçün yetərli istifadə olunmadığına görə faktiki olaraq ölkəmiz bu illər ərzində inkişaf etmiş dövlətlər üçün xammal bazası rolunu oynadı. 2015-ci ildə neftin qiymətinin kəskin ucuzlaşması ölkə iqtisadiyyatına da öz mənfi təsirlərini göstərməyə başladı və dövlətimiz yeni innovasiya xarakterli proseslərin inkişafı istiqamətində tədqiqatların aparılması yolu ilə vəziyyətdən çıxmağın mümkünlüyünü ön plana çəkmişdir.

Bildiyimiz kimi, neft emalı sənayesinin əsas inkişaf istiqamətlərindən biri ağır neft qalıqlarının – qudrunun məqsədli surətdə emala cəlb etməklə neftin emal dərinliyini yüksəltməkdən ibarətdir. Bu, müasir neft emalı sənayesinin qarşısında duran ən aktual və mürəkkəb problemlərdən biridir. İnkişaf etmiş Avropa ölkələrində, ABŞ-da neftin emal dərinliyi 85-98% olduğu halda, böyük neft potensialına malik olan MDB ölkələrində bu göstərici 70-72%-ə yaxındır.

Ağır neft qalıqlarının emal edilməsində termiki və termooksidləşdirici metodlar yetərli imkanlara malik deyildir və bu proseslər nəticəsində alınan məhsulların keyfiyyəti müasir tələblərə cavab vermir. Yüksək keyfiyyətli mühərrik yanacaqları almaq üçün ənənəvi hidrokrekinq prosesləri çox effektiv olmasına baxmayaraq, yüksək təzyiq altında (20-30 MPa) aparılır. Ağır neft qalıqlarının tərkibində olan asfalt-qatran, ağır metal-üzvi və azotlu-kükürlü heteroatom birləşmələri katalizatorun zəhərlənməsinə və bunun nəticəsində onların tez sıradan çıxmasına səbəb olduğundan, ağır neft qalıqlarının əvvəlcədən hazırlanma proseslərinin – asfaltsızlaşdırma, hidrokükürdsüzləşdirmə, metallsızlaşdırma və s. aparılması tələb olunur. Bununla yanaşı, ağır neft qalıqlarının dərin emalı proseslərində hidrogenləşmə prosesinə ilk növbədə yüksək molekullu birləşmələr məruz qaldıqlarından və onların molekullarının ölçüləri geniş mikro- və makroməsəməli sistemə malik adi stasionar katalizatorların məsələlərinin maksimal ölçülərindən böyük olduğundan, emal zamanı onların katalizatorların səthlərinin qismən örtməsi nəticəsində katalitik

mərkəzlərin aktivliyinin və səmərəliliyinin azalması baş verir. Bu səbəbdən də ağır neft qalıqlarının dərin emal proseslərində istifadə olunacaq katalizatorlar uzun müddətli yüksək aktivliyə, daim yeniləşən səthə malik olmalıdır.

Ağır neft qalıqlarının xammalda suspenziya şəklində bərabər paylana bilən, yüksək dispersli katalizatorlardan istifadə etməklə hidrokonsiyası, ənənəvi heterogen katalizatorların üzərində aparılan proseslərlə müqayisədə daha yüksək aktivliyə malik olub, koksun praktiki olaraq yaranmaması ilə xarakterizə olunur.

Beləliklə, yeni katalizatorların sintezi, onların iştirakı ilə birbaşa, aşağı təzyiqlərdə, xüsusi texnoloji üsul və proseslərdən istifadə etməklə qudrunun hidrokonsiyasını effektiv həyata keçirməyə imkan verən yeni texnologiyanın işlənilib hazırlanması istiqamətində aparılan tədqiqat işləri aktualılıqları ilə fərqlənir və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

**İşin məqsədi.** Dissertasiya işinin məqsədi neftin emalını dərinləşdirmək üçün əlavə olaraq açıq rəngli neft məhsulları almaq məqsədilə suspenzləşdirilmiş təbii alümosilikatlar və onların keçid metalları ilə modifikasiyalarından alınmış nanoölçülü katalizatorların iştirakı ilə Bakı neftlərindən alınan qudrunun aşağı təzyiqdə (1-7 MPa) hidrokrekinqindən yanacaq komponentlərinin alınması prosesinin tədqiq edilməsidir.

İşin məqsədinə uyğun olaraq aşağıdakı elmi-tədqiqat məsələlərinin həlli qarşıya qoyulmuşdur.

- Qudrunun yüksəkdispersli suspenzləşdirilmiş təbii alümosilikatların (nanoölçülü kaolin, nanostrukturulu haloizit) iştirakı ilə hidrokrekinq prosesinin işlənilib hazırlanması. Statik və dinamik şəraitdə optimal rejim parametrlərinin müəyyənəşdirilməsi.
- Keçid metalları ilə modifikasiya olunmuş yüksəkdispersli suspenzləşdirilmiş alümosilikat katalizatorlarının iştirakı ilə qudrunun statik və dinamik şəraitdə hidrokrekinq prosesinin işlənilib hazırlanması və optimal rejim parametrlərinin müəyyənəşdirilməsi.
- Qudrunun hidrokrekinq prosesindən alınan kokslaşmış katalizator hissəciklərinin fiziki-kimyəvi metodlarla tədqiq edilməsi.
- Qudrunun katalitik krekinqin ağır qazoylu ilə birgə hidrokrekinq prosesinin aparılması və prosesinin gedişinə rejim parametrlərinin (təzyiq, temperatur) təsirinin tədqiqi.
- Qudrunun katalitik krekinqin ağır qazoylu və ağır piroliz qatranı ilə birgə hidrokrekinq prosesinin aparılması və prosesin gedişinə rejim parametrlərinin (təzyiq, temperatur, katalizatorun miqdarı və s.)

təsirinin tədqiqi

- Qudron, ağır piroliz qatranı və katalitik krekinqin ağır fleqması qarışığının hidrokrekinq prosesindən alınan dizel fraksiyasının yeni sintez olunmuş nanoölçülü Pt- əsaslı katalizatorun iştirakı ilə hidrotəmizlənməsi prosesinin öyrənilməsi.
- Qudronun hidrokrekinqindən alınan benzinin Ni, Mo birləşmələri ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidroadsorbsiya üsulu ilə hidrotəmizlənməsinin tədqiq edilməsi.
- Alınmış benzin fraksiyasının piroliz prosesinə verilməsi və alınan məhsulların analizi.
- Qudronun müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinqindən alınan komponentlər və benzin distillatları əsasında əmtəəlik benzinlərin alınma imkanlarının araşdırılması.
- Qudronun, ağır piroliz qatranının və katalitik krekinqin ağır qazoylunun suspenzləşdirilmiş nanoölçülü katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinq prosesinin texniki-iqtisadi göstəricilərinin tərtib edilməsi.

**İşin elmi yeniliyi.** İlk dəfə olaraq, Bakı neftlərindən alınan qudrunun yüksəkdispersli suspenzləşdirilmiş təbii alümosilikatlar və onların keçid metallarla modifikasiya olunmuş nümunələrinin iştirakı ilə hidrokrekinq prosesi tədqiq edilmişdir:

- Yüksək dispersli təbii alümosilikatların (nanoölçülü kaolinit, haloizit) iştirakı ilə hidrokrekinq prosesi işlənilib hazırlanmış, dinamik və statik şəraitdə optimal rejim parametrləri təyin edilmişdir.
- Ni və Co duzları ilə modifikasiya edilmiş yüksəkdispersli suspenzləşdirilmiş alümosilikat katalizatorlarının iştirakı ilə hidrokrekinq prosesi işlənilib hazırlanmışdır.
- Hidrokrekinq prosesindən alınan koklaşmış katalizator hissəcikləri fiziki-kimyəvi metodlarla tədqiq edilmiş, katalizatorun miqdarının (1-5%), temperaturun (400-450°C), təzyiqin (0,5-7 MPa) koksun əmələgəlməsinə təsiri öyrənilmişdir.
- Qudronun katalitik krekinqin ağır qazoylu ilə birgə hidrokrekinq prosesi aparılmış və prosesin gedişinə rejim parametrlərinin (təzyiq, temperatur) təsiri öyrənilmişdir.
- Qudronun, katalitik krekinqin ağır qazoylunun və eləcə də ağır piroliz qatranının suspenzləşdirilmiş nanoölçülü katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinq prosesi öyrənilmiş, texniki-iqtisadi göstəriciləri tərtib edilmiş və prosesin səmərəliliyi elmi dəlillərlə sübuta yetirilmişdir.

- CVD (kimyəvi buxar çökdürmə) metodu ilə Pt-əsaslı nanoölçülü yeni katalizator sintez olunmuş və onun iştirakı ilə qudron, ağır piroliz qatranı və katalitik krekinqin ağır fleqması qarışığının hidrokrekinq prosesindən alınan dizel fraksiyasının hidrotəmizlənməsi prosesi aparılmış və keyfiyyət göstəricilərinin yaxşılaşdırılması müasir fiziki-kimyəvi metodlarla sübuta yetirilmişdir.
- Qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının Ni, Mo metalları ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidroadsorbsiya üsulu ilə hidrotəmizlənməsi aparılmış və alınan benzin fraksiyasında oktan ədədi dəyişmədən kükürdün miqdarı 400 ppm-dən 40 ppm-ə qədər aşağı salınmışdır.
- Qudronun müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinqindən alınan komponentlər və benzin distillatları əsasında əmtəlik benzinlərin alınma imkanları tədqiq edilmiş və hər bir katalizatorun iştirakı ilə hidrokrekinq prosesindən alınan benzin fraksiyası daxil edilməklə müxtəlif tərkiblər (kompaundlar) hazırlanmışdır.

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** Ağır neft qalıqlarından açıq rəngli neft məhsullarının alınması və beləliklə də neftin emal dərinliyinin yüksəldilməsi məqsədilə qudronun yüksək dispersli suspenzləşdirilmiş təbii alümosilikatların iştirakı ilə hidrokrekinq prosesi həyata keçirilmiş, təcrübi nəticələr əsasında prosesin iqtisadi göstəriciləri hesablanmış, effektivliyi elmi və təcrübi dəlillərlə sübuta yetirilmiş, texniki şərti tərtib edilmiş, reqlament hazırlanmış, bunun əsasında yarımşənaye qurğusu inşa olunmuş və 78 % (həcm) çıxımla açıq rəngli neft məhsulları alınmışdır.

Qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyası piroliz prosesi üçün xammal olaraq istifadəyə yönəldilə bilər. Dizel fraksiyası hidrotəmizlənmədən sonra əmtəə dizel yanacağı ilə kompaundlaşdırılır, prosesdə iştirak etməyən qalıq fraksiyası isə yenidən ilkin xammalla qarışdırılmaqla resirkulyasiya oluna bilər.

Təklif olunan qudronun yüksək dispersli suspenzləşdirilmiş alümosilikat katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinq prosesi hidrokrekinq və ya hidrotəmizləmə qurğularına malik mövcud NEZ-lərdə tətbiq oluna bilər.

**Nəşrlər və işin aprobasiyası.** Dissertasiya işinin materialları üzrə 48 elmi əsər nəşr olunub, bunlardan 21-i məqalə, 26-i tezisdır, 1 avroasiya patenti alınmışdır. Dissertasiya işinin nəticələri aşağıdakı beynəlxalq və Rusiyanın elmi-texniki konfranslarında məruzə edilmişdir. «VIII Бакинская Международная Мамедалиевская конференция по Нефтехимии» (Баку, 2012); «26<sup>th</sup> National Chemistry Congress» (Turkey, 2012); «IX

International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions» (St. Petersburg, 2012); «44 World Chemistry Congress» (Turkey, 2013); «PPM-2013, International Porous Powder Materials, SYMPOSIUM» (Turkey, 2013); «17<sup>th</sup> International Zeolite Conference,» (Moscow, 2013); «II Российско- Азербайджанский симпозиум с международным участием "Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки"» (Санкт-Петербург, 2013); « The 17<sup>th</sup> International Conference on Petroleum, Mineral Resources, Development» (Egipth, 2014); «International Conference on Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials» (Turkey, 2014); «XII International Conference on Nanostructured Materials» (Moscow , 2014); «5<sup>th</sup> EuCheMS Chemistry Congress» (Turkey, 2014); «II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014); «Enerji, regional integrasiya və sosial-iqtisadi inkişaf» II Beynəlxalq Konfransı (Bakı, 2014) «Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi-praktiki konfransı» (Bakı, 2014); «International Conference on pure and applied heterocyclic chemistry» (Egypt , 2015); «7-ая Всероссийская Цеолитная Конференция с международным участием, «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 2015); «International porous powder materials (PPM-2015)» (Turkey, 2015); «XII European Congress on Catalysis “ Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources” (Kazan, 2015); «Akademik Toğrul Şahtaxtinskini 90 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı»( Bakı ,2015); «1<sup>st</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies” ( Sarayev, 2015).

**Dissertasiya işinin həcmi və quruluşu.** Dissertasiya işi 299 səhifədən – girişdən, 7 fəsil, nəticə, istinad olunmuş 215 adda ədəbiyyat materiallarının siyahısından, 109 cədvəl, 66 şəkilədən ibarətdir.

Girişdə ağır neft qalıqlarının emal probleminin müasir vəziyyəti araşdırılmış, onun aktuallığı, tədqiqatın məqsədi əsaslandırılmış və qarşıya qoyulan məsələlərin həlli yollarının qısa xülasəsi verilmişdir.

Dissertasiyanın birinci fəslində tədqiq olunan problem üzrə ədəbiyyat icmalı verilmişdir. Ağır neft xammalının (ANX) katalitik emal probleminə xüsusi diqqət yetirilmişdir. Göstərilmişdir ki, kataliz nəzəriyyəsinə uyğun olaraq katalizatorlar reaksiyaya öz səthi ilə təsir edir və katalizatorun aktivliyi onun xüsusi səthindən asılıdır. Katalizatorun hissəcikləri mikro və makroməsələli struktura malik olurlar ki, bu da onların yüksək xüsusi səthə malik olmasına gətirib çıxarır. O da məlumdur ki, katalizatorların

səthi o vaxt işləyir ki, o, reaksiyaya daxil olan maddələr üçün açıq olsun, başqa sözlə, məsamələrin diametri reaksiyaya girən molekulların diametrinə uyğun olsun.

Beləliklə, katalizatorun xırdalanması məsamənin dərinliyini dağıdaraq və kiçildərək onun əlverişli səthini artırır, məsamələrdə hidrogenləşən molekulların diffuziyasının müqavimətini aradan qaldırır. Ağır neft qalıqlarının (ANQ) tərkibinin tədqiqi göstərmişdir ki, ANQ-nin dərin emalı proseslərində geniş mikro- və makroməsaməli sistemə malik adi katalizatorlar aşağı effektivliklə işləyirlər, belə ki, hidrogenləşmə prosesinə yüksək molekullu birləşmələr məruz qalır, bu birləşmələrin molekullarının ölçüsü stasionar katalizatorların məsamələrinin maksimal ölçülərindən böyük ola bilər. Bundan əlavə, proses katalizatorun səthində koks və metal (vanadium, nikel və s.) birləşmələrinin çökməsi ilə müşayiət olunur. Buna uyğun olaraq sənayedə mövcud olan suspenzlaşdırılmış yüksək dispersli katalizatorlardan istifadə etməklə ANQ-nin emal prosesləri təhlil edilmiş və bu proseslərin çatışmayan cəhətləri analiz edilmişdir. Bütün bunlarla yanaşı ağır neft qalıqlarının katalitik emalında istifadə edilən katalizatorlar haqqında ətraflı məlumat verilmişdir.

Ədəbiyyat xülasəsinin ümumiləşdirilməsi əsasında tədqiq olunan işin məqsədi müəyyənləşdirilmişdir.

İkinci fəsildə tədqiqat obyektləri nəzərdən keçirilmiş, istifadə olunan laboratoriya qurğuları, təcrübələrin aparılma metodikası və analiz metodları təsvir olunmuşdur. Qurğunun sxemi verilmişdir. Yerinə yetirilmiş dissertasiya işində istifadə olunan katalizatorların göstəriciləri, hidrokrekinq prosesinin gedişinə katalizatorların təsir mexanizmi və hidrokrekinq prosesinin ximizmi verilmişdir.

Üçüncü fəsildə qudrunun, katalitik krekinqin ağır fleqması və qudrunun katalitik krekinqin ağır fleqması və pirolizin ağır qatranı ilə birgə qarışığının müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinq prosesinin təcrübə nəticələri verilmiş və müzakirə olunmuşdur. Onların katalitik və fiziki-kimyəvi xassələri, təzyiqin, temperaturun və katalizatorun miqdarının hidrokrekinq prosesindən alınan məhsulların çıxımına və keyfiyyətinə təsiri öyrənilmişdir.

Dördüncü fəsil rentqenfaza, DTA, rentgen-flüoresent və s. üsulları ilə qudrunun hidrokrekinqindən alınan koklaşmış katalizator hissəciklərinin fiziki-kimyəvi tədqiqinə həsr edilmişdir.

Beşinci fəsildə qudrun, ağır piroliz qatranı və katalitik krekinqin ağır fleqması qarışığının hidrokrekinq prosesindən alınan dizel fraksiyasının



hidrotəmizlənməsi, qudrunun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının Ni, Mo metalları ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidrotəmizlənməsinin tədqiqi yer almışdır. Bunlarla yanaşı, müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə qudrunun hidrokrekinqi prosesindən alınmış benzinlərin fiziki-kimyəvi və istismar xassələrinin öyrənilməsi və katalitik krekinq, riforminq, birbaşa distillə benzinləri əsasında əmtəə benzinlərinin alınması tərkiblərinin hazırlanması göstərilmişdir.

Altıncı fəsildə hidrokrekinq prosesinin xammal ehtiyatları, qarışıq xammal əsasında hidrokrekinq prosesi təhlil edilərək dünya neft emalı sahəsinin qabaqcıl texnologiyalarının təhlili əsasında enerjiyə qənaətli qurğular seçilmiş və qudrununun, ağır piroliz qatranının və katalitik krekinqin ağır qazoylunun suspenzlaşdırılmış nanoölçülü katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinqi prosesinin texniki-iqtisadi göstəriciləri tərtib edilmişdir. Daha sonra hidrokrekinq prosesinin tətbiqinin neft emalı zavodunun texniki-iqtisadi göstəricilərinə təsirinin təhlili verilmiş və hidrokrekinq benzininin piroliz qurğusuna xammal kimi verilməsinin iqtisadi səmərəliliyi tədqiq edilmişdir.

Yeddinci fəsildə yarım-sənaye qurğusunda qudrunun termokatalitik krekinqinin nəticələri verilmişdir.

Dissertasiya işinin sonu əsas nəticələr və istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı ilə yekunlaşdırılmışdır.

## İŞİN QISA MƏZMUNU

Qudronun suspenzlaşdırılmış yüksəkdispersli alümosilikatların iştirakı ilə hidrokrekinqi (HK) prosesində xammal kimi Azərbaycan neftlərindən alınan qudrun (sıxlığı -  $959,0 \text{ kq/m}^3$ ; kükürdün miqdarı - 0,8 % küt.; qatranın miqdarı-17,5 % küt.; asfaltenlərin miqdarı-3,4 % küt. ) istifadə olunmuşdur.

Qudronun hidrokrekinq prosesində təbii alümosilikat katalizatorları: kaolinit, haloizit, Az-4 (şərti olaraq adlandırılmışdır) və keçid metalları ilə modifikasiya edilmiş haloizit istifadə olunmuşdur. Katalizator əvvəlcədən 10-50 mkm ölçüyədək xırdalanır, suspenziya şəklində qudruna əlavə olunaraq, homogen olanadək qarışdırılır.

Təcrübələr həcmi 1 l olan fırlanan avtoklavda və reaktorunun həcmi 250 ml olan Macar qurğusunda aparılmışdır. Eksperimentlər ilkin təcrübələrin nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuş texnoloji parametrlərin aşağıdakı diapazonunda aparılmışdır: 400-460 °C temperaturda, 0,5-6 MPa təzyiqdə

və katalizatorun miqdarı 1-5 % küt., hidrogenin qudruna nisbəti 500-700 l/l olaraq aparılmışdır. Prosesdən alınan hidrogenizat filtrdən keçirilərək, katalizatorndan və onun üzərində çökmüş koksdan ayrılır, NaOH 5-10 %-li məhlulu ilə qələviləşdirildikdən sonra külsüz maye qovularaq, benzin (q.b.-200 °C), dizel (200-360 °C) və fr. > 360 °C olan qalığ fraksiyalarına ayrılır.

Prosesin göstəriciləri, ilkin və alınan məhsulların fraksiya tərkibi və keyfiyyət göstəriciləri müvafiq analizlər əsasında təyin olunmuşdur. Bundan əlavə fraksiyaların karbohidrogen tərkibi FIA, UB, NMR <sup>1</sup>H-spektroskopiya üsulları vasitəsilə ətraflı tədqiq edilmiş, eyni zamanda, benzin fraksiyasının fərdi və qrup karbohidrogen tərkibi Perkin Elmer şirkətinin «Auto System» xromatoqrafında analiz edilmişdir. Prosesdən alınan kokslaşmış katalizatornda koksun miqdarı və formasını təyin etmək üçün DRON-3M difraktometrində, λ Cu Kα monoxromatik rentgen şüaları vasitəsilə rentgenfaza, Q-1500 D derivatoqrafında termoqrametrik üsullarla tədqiq edilmişdir.

### **Qudronun suspenzləşdirilmiş kaolinitin iştirakı ilə hidrokrekinq**

Qudronun kaolinitin iştirakı ilə HK prosesinin gedişinə temperaturun təsiri 0,5 MPa təzyiqdə 400-450 °C intervalda, təzyiğin təsiri 430 °C-də 0,5-6,0 MPa intervalda tədqiq edilmişdir.

Qudronun suspenzləşdirilmiş kaolinitin iştirakı ilə HK prosesinin göstəriciləri cədv.1-də verilmişdir.

Cədvəl 1

Qudronun kaolinitin iştirakı ilə HK prosesinə temperaturun təsiri və prosesin material balansı (P = 0,5 MPa, katalizatorun miqdarı – 2,5 % kütlə)

Göstəricilər	t = 400 °C	t = 430 °C	t = 440 °C	t = 450 °C
Məhsulların çıxımı, % kütlə:				
Qaz C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	5,0	8,0	10,0	20,0
Benzin q.b. -200°C	11,0	26,73	34,0	30,0
Fraksiya 200-360 °C	15,0	20,25	20,0	19,0
Σfraksiya<360°C:	26,0	47,0	54,0	49,0
Qalığ >360°C	66,0	38,0	27,0	19,0
Koks	3,0	7,0	9,0	12,0

Nəticələrin analizi göstərir ki, açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı təzyiq və temperaturdan asılıdır. Belə ki, temperatur 400 °C-dən 440 °C-yə

qədər artdıqda açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 26,0 %-dən 54,0 % kütləyə qədər artır (cədvəl 1). Qalıq fraksiyasının çıxımı 66,0 %-dən 27,0 %-ə qədər azalır. Temperaturun sonrakı 450 °C-yə artımında açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 54,0 % kütlədən 49,0 %-ə qədər azalır, qazın miqdarı isə 10,0 %-dən 20,0 %-ə qədər artır. Yəni krekinq prosesi daha sürətlə gedir.

Temperaturun və təzyiğin dəyişməsi alınan məhsulların karbohidrogen tərkibinə də təsir edir (cədvəl 2, 4).

Cədvəl 2

Kaolinitin iştirakı ilə qudrunun HK alınan benzin və dizel fraksiyalarının keyfiyyət göstəricilərinə temperaturun təsiri  
(P = 0,5 MPa, katalizatorun miqdarı – 2,5 % kütlə)

Göstəricilər	t = 430°C	t = 440°C	t = 450°C
Benzin fraksiyası			
Sıxlığı 20°C, kq/m <sup>3</sup>	0,714	0,689	0,701
Karbohidrogen tərkibi:			
Parafin	33,5	43,16	44,05
i-parafin	29,3	32,00	25,27
Olefin	10,0	2,01	1,64
Naften	13,9	15,10	15,62
Aromatik	13,0	7,37	13,09
Oktan ədədi (təd.üs.)	62,2	63,91	67
Kükürd, % küt.	0,1200	0,1087	0,0763
Yod ədədi, q J <sub>2</sub> /100 q	20,0	17,0	7,0
Dizel fraksiyası			
Sıxlığı 20°C, kq/m <sup>3</sup>	0,853	0,849	0,846
Özlülük 20°C, mm <sup>2</sup> /s	2,7	2,2	1,8
Faktiki qatran, mq/100 ml	88,0	33,0	6,0
Kükürd, % küt.	0,2226	0,2027	0,15
Yod ədədi, q J <sub>2</sub> /100 q	19,5	7,4	5,7
Setan ədədi	44	46	45

Belə ki, temperatur 430 °C-dən 440 °C-ə qədər yüksəldikdə (təzyiq 0,5 MPa) benzinin tərkibində aromatik karbohidrogenlər 13,0-dən 7,37-ə qədər azalır, temperaturun sonrakı 450 °C-yə artımında 13,09 %-ə qədər artır. Başqa sözlə, dehidrogenləşmə prosesi gedir. Bununla yanaşı temperatur 430 °C-dən 450 °C-ə qədər yüksəldikdə benzinin tərkibində doymamış karbohidrogenlərin miqdarı 10,0-dən 1,64 %-ə qədər azalır. Temperatur artdıqca krekinq reaksiyasının sürəti hidrogenləşmə reaksiyasının

sürətindən daha tez artır. Buna görə də hidrokrekinq prosesini 440 °C -də aparmaq məqsədəuyğundur. Temperatur 400 °C-dən 450 °C-yə qədər artdıqda kükürdün miqdarı 0,12 %-dən 0,0763 %-ə qədər, yod ədədi 19,5-dən 7,0 q J<sub>2</sub>/100 q-a qədər azalır. Dizel fraksiyasının özlülüyü 2,7-dən 1,8 mm<sup>2</sup>/s-ə qədər, qatranın miqdarı əvvəlcə 88,0-dən 33,0 mq/100 ml, sonra isə (450 °C-də) 6,0 mq/100 ml-ə qədər, kükürdün miqdarı 0,2226-dan 0,15-ə qədər, yod ədədi isə 19,5-dən 5,7-q J<sub>2</sub>/100 q- a qədər azalır (cədvəl 2). Dizel fraksiyasının setan ədədi 45-46 p. təşkil edir.

Cədvəl 3

Kaolinitin iştirakı ilə qudrunun HK təzyiqin təsiri və prosesin material balansı (t = 430°C, katalizatorun miqdarı – 2,5 % kütlə)

Göstəricilər	P= 0,5MPa	P= 2,0MPa	P= 4,0MPa	P= 6,0MPa
Məhsulların çıxımı,% kütlə:				
Qaz C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	7,0	5,0	8,0	9,0
Benzin q.b.-200°C	26,73	27,8	24,6	24,7
Fraksiya 200-360°C	20,27	23,2	27,0	29,52
Σfraksiya <360°C:	47,0	51,0	52,6	54,22
Qalıq >360°C	33,0	32,0	29,4	27,68
Koks	13,0	12,0	10,0	9,1

Təzyiq 0,5 MPa-dan 2,0 MPa-ya qədər yüksəldikdə (430 °C temperaturda) açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 47,0 %-dən 54,0 %-ə qədər artır (cədvəl 3). Təzyiqin sonrakı 2,0 MPa-dan 4,0 MPa-ya qədər yüksəlməsi açıq rəngli məhsullarının çıxımına az təsir göstərir. Belə ki, açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 51,0 %-dən 52,60 %-ə qədər artır. Daha sonra təzyiqin 6,0 MPa-ya qədər artması demək olar ki, açıq rəngli neft məhsullarının çıxımına təsir göstərmir, lakin koksun miqdarı 13,0 %-dən 9,0 %-ə qədər azalır.

Təzyiqin 0,5 MPa-dan 6,0 MPa-ya qədər artması nəticəsində benzin fraksiyasının çıxımı 26,73 %-dən 24,7 %-ə qədər azalır, dizel fraksiyasının çıxımı isə 20,27 %-dən 29,52 %-ə qədər artır.

Təzyiqin 0,5 MPa-dan 4,0 MPa-ya qədər (430 °C temperaturda) artması nəticəsində benzin fraksiyasında aromatik karbohidrogenlər 13,0 %-dən 3,0 %-ə qədər, doymamış karbohidrogenlər 10,0 %-dən 5,0 %-ə qədər və kükürdün miqdarı 0,1200 %-dən 0,04 %-ə qədər, yod ədədi 20,0-dan 10,0 q J<sub>2</sub> / 100 q-a qədər azalmaqla yanaşı, doymuş karbohidrogenlərin miqdarı artır (cədvəl 4).

Kaolinitin iştirakı ilə qudrunun HK alınan benzin və dizel fraksiyalarının keyfiyyət göstəricilərinə təzyiqin təsiri  
( $T = 430^{\circ}\text{C}$ , katalizatorun miqdarı – 2,5 % kütlə)

Göstəricilər	P= 0,5MPa	P= 2,0MPa	P= 4,0MPa
Benzin fraksiyası			
Sıxlığı $20^{\circ}\text{C}$ , $\text{kg}/\text{m}^3$	714,0	688,0	669,0
Karbonhidrogen tərkibi:			
Parafin	33,5	32,26	42
i-parafin	29,3	38,94	40,140
Olefin	10	8,466	5,0
Naften	13,9	9,168	10
Aromatik	13	11,16	3,080
Oktan ədədi (təd.üs.)	62,2	73,17	66,65
Kükürd, % küt.	0,1200	0,0728	0,0401
Yod ədədi, $\text{q J}_2/100 \text{ q}$	20	14	10
Dizel fraksiyası			
Sıxlığı $20^{\circ}\text{C}$ , $\text{kg}/\text{m}^3$	853,0	848,0	842,0
Özlülük $20^{\circ}\text{C}$ , $\text{mm}^2/\text{s}$	2,7	2,15	1,90
Faktiki qatran, $\text{mq}/100 \text{ ml}$	88	76	42
Kükürd, % küt.	0,2226	0,150	0,07
Yod ədədi, $\text{q J}_2/100 \text{ q}$	19,5	9,5	6,4
Setan ədədi	44	45	45

Benzin fraksiyasının o.ə. 62-73 p. təşkil edir. Dizel fraksiyasının özlülüyü 2,7-dən 1,9  $\text{mm}^2/\text{s}$ , qatranın miqdarı 88,0 mq-dan 42,0 mq-a qədər, yod ədədi 19,5-dən 6,4-ə qədər, kükürdün miqdarı isə 0,2226 %-dən 0,07 %-ə qədər azalır. Dizel fraksiyasının setan ədədi 44-45 p. təşkil edir.

### **Qudrunun suspensləşdirilmiş yüksəkdispersli nanostrukturulu haloizitin iştirakı ilə HK tədqiqi**

Təcrübələr  $400-450^{\circ}\text{C}$  temperaturda, 0,5-2,0 MPa təzyiqdə, həcmi 1 l olan fırlanan avtoklavda, reaksiya müddəti 0,5 saat olmaqla aparılmışdır.

Temperatur  $400^{\circ}\text{C}$ -dən  $450^{\circ}\text{C}$ -ə qədər artdıqda (0,5 MPa təzyiqdə) açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 25,5-dən 50,0 % kütləyə qədər artır (cədvəl 5). Temperatur  $400^{\circ}\text{C}$ -dən  $450^{\circ}\text{C}$ -ə qədər artdıqda qazın, benzinin və dizel fraksiyasının çıxımı uyğun olaraq 7,0-dən 13,0-ə; 6,8-dən 25,0 %-ə; 18,7-dən 25,0 % kütləyə qədər artır.

Cədvəl 5

Halloizitin iştirakı ilə qudrunun HK temperaturun təsiri və prosesin material balansı ( $P = 0,5 \text{ MPa}$ , katalizatorun miqdarı –  $2,5 \%$  kütlə)

Göstəricilər	$t = 400^\circ\text{C}$	$t = 430^\circ\text{C}$	$t = 440^\circ\text{C}$	$t = 450^\circ\text{C}$	$t = 460^\circ\text{C}$
Məhsulların çıxımı, % küt:					
Qaz $C_1-C_4$	7,0	9,0	12,0	13,0	20,0
Benzin q.b.- $200^\circ\text{C}$	6,8	19,73	22,61	25,0	23,0
Fraksiya $200-360^\circ\text{C}$	18,7	20,25	23,36	25,0	24,0
$\Sigma$ fraksiya $<360^\circ\text{C}$ :	25,5	40,0	46,0	50,0	47,0
Qalıq $>360^\circ\text{C}$	65,0	44,0	34,0	27,0	21,0
Koks	2,5	7,0	8,0	10,0	12,0

Qalıq fraksiyasının çıxımı  $65,0 \%$ -dən  $27,0 \%$ -ə qədər azalır, koksun miqdarı isə  $2,5 \%$ -dən  $10,0 \%$  kütləyə qədər artır.  $400^\circ\text{C}$ -də koksun miqdarı  $2,5 \%$  təşkil edir, başqa sözlə, krekinq prosesi çox zəif gedir. Temperaturun sonrakı  $460^\circ\text{C}$ -ə artımında açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı  $50 \%$  kütlədən  $47 \%$ -ə qədər azalır, qazın miqdarı isə  $13 \%$ -dən  $20 \%$ -ə qədər artır. Yəni krekinq prosesi daha sürətlə və dərin gedir.

Temperaturun dəyişməsi alınan məhsulların karbohidrogen tərkibinə də təsir edir (cədvəl 6). Belə ki, temperatur  $430^\circ\text{C}$ -dən  $440^\circ\text{C}$ -ə qədər yüksəldikdə (təzyiq  $0,5 \text{ MPa}$ ) benzinin tərkibində aromatik karbohidrogenlər  $15,0$ -dən  $12,96 \%$ -ə qədər azalır, temperaturun sonrakı  $450^\circ\text{C}$ -ə artımında  $17,0 \%$ -ə qədər artır. Başqa sözlə dehidrogenləşmə prosesi gedir.

Temperatur artdıqca krekinq reaksiyasının sürəti hidrogenləşmə reaksiyasının sürətindən daha tez artır. Bununla yanaşı temperatur  $430^\circ\text{C}$ -dən  $440^\circ\text{C}$ -ə qədər yüksəldikdə (təzyiq  $0,5 \text{ MPa}$ ) benzinin tərkibində doymamış karbohidrogenlərin miqdarı  $7,0$ -dən  $4,3 \%$ -ə qədər azalır, temperaturun sonrakı  $450^\circ\text{C}$ -yə yüksəlməsi zamanı isə  $5 \%$ -ə qədər artır, parafınların miqdarı  $34,5$ -dən  $37,6 \%$ -ə qədər artır, i-parafınların miqdarı temperatur  $430^\circ\text{C}$ -dən  $440^\circ\text{C}$ -ə qədər yüksəldikdə (təzyiq  $0,5 \text{ MPa}$ ) əvvəl  $29,3$ -dən  $32,8 \%$ -ə qədər artır, temperaturun sonrakı artımında  $31,7 \%$ -ə qədər azalır. Benzin fraksiyasının oktan ədədi  $65-71,4$  p. təşkil edir.

Müəyyən edilmişdir ki, təzyiq  $0,5 \text{ MPa}$ -dan  $2,0 \text{ MPa}$ -ya qədər yüksəldikdə açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı  $46,0 \%$ -dən  $50,0 \%$ -ə qədər artır, qazın çıxımı  $12,2$ -dən  $7,0 \%$ -ə qədər, koksun çıxımı  $9,0 \%$ -dən  $7,3 \%$ -ə qədər azalır (cədvəl 7).

Cədvəl 6

Halloizitin iştirakı ilə qudrunun HK alınan benzin və dizel fraksiyalarının keyfiyyət göstəricilərinə temperaturun təsiri (P = 0,5 MPa, katalizatorun miqdarı – 2,5 % kütlə)

Göstəricilər	t = 430°C	t = 440°C	t = 450°C
Benzin fraksiyası			
Sıxlığı 20°C, kq/m <sup>3</sup>	714,0	695,3	749,7
Karbohidrogen tərkibi: %			
Parafin	34,5	37,6	33,7
i-parafin	29,3	32,8	31,7
Olefin	7,3	4,5	5
Naften	13,9	11,14	12,6
Aromatik	15	12,96	17,0
Oktan ədədi (təd.üs.)	65,2	69,61	71,4
Kükürd, % küt.	0,1200	0,0534	0,0500
Yod ədədi, q J <sub>2</sub> /100 q	19	10	12
Sulfolaşma	25	22	34
Donma temperaturu	-48	-52	-52
Dizel fraksiyası			
Sıxlığı 20°C, kq/m <sup>3</sup>	853,0	829,3	865,0
Özlülük 20°C, mm <sup>2</sup> /s	2,7	2,2	1,8
Faktiki qatran, mq/100 ml	75	38	6
Kükürd, % küt.	0,1545	0,1325	0,1081
Yod ədədi, q J <sub>2</sub> /100 q	18,8	9,4	15
Donma temperaturu	-28	-30	-32
Sulfolaşma	32	34	45

Cədvəl 7

Halloizitin iştirakı ilə qudrunun HK təzyiqin təsiri və prosesin material balansı (t = 440°C, katalizatorun miqdarı – 2,5 % kütlə)

Göstəricilər	P= 0.5 MPa	P= 2,0 MPa
Məhsulların çıxımı,% kütlə:		
Qaz C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	12,3	7,0
Benzin q.b.-200 °C	22,61	20,2
Fraksiya 200-360 °C	23,36	29,8
Σfraksiya <360 °C:	46	50,0
Qalıq >360°C	32,7	35,7
Koks	9,0	7,3

## **Qudronun keçid metalları ilə modifikasiya edilmiş suspensləşdirilmiş nanoölcülü haloizitin iştirakı ilə HK tədqiqi**

Təcrübələr 400-460 °C temperaturda, 1,0 – 4,0 MPa təzyiqdə, reaksiya müddəti 10-20 dəq. olmaqla həcmi 1 l olan fırlanan avtoklavda aparılmışdır. Temperatur 400 °C-dən 450 °C-ə qədər artdıqda (1,0 MPa təzyiqdə) açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 27,0 % –dən 52,0 %-ə qədər artır (cədvəl 8). Temperatur 400 °C-dən 450 °C-ə qədər artdıqda qazın, benzinin və dizel fraksiyasının çıxımı uyğun olaraq 6,0 %-dən 12,0 %-ə; 7,5 %-dən 27,0 %-ə; 19,5 %-dən 26,0 % kütləyə qədər artır. Qalıq fraksiyasının çıxımı 65,0 %-dən 29,0 %-ə qədər azalır, koksun miqdarı isə 2,0 %-dən 7,0 % kütləyə qədər artır. 400 °C-də koksun miqdarı 2,0 % təşkil edir, başqa sözlə, krekinq prosesi çox zəif gedir.

Temperaturun sonrakı 460 °C-ə artımında açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 52,0 % kütlədən 48,0 %-ə qədər azalır, qazın miqdarı isə 12,0 %-dən 19,0 %-ə qədər artır. Yəni krekinq prosesi daha sürətlə (dərin) gedir.

Cədvəl 8

Ni və Co ilə modifikasiya edilmiş haloizitin iştirakı ilə qudrunun HK temperaturunun təsiri və prosesin material balansı (P = 1,0 MPa, katalizatorun miqdarı – 2,5 % kütlə)

Göstəricilər	t = 400°C	t = 440°C	t = 450°C	t = 460°C
Məhsulların çıxımı, % küt:				
Qaz C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	6,0	10,0	12,0	19,0
Benzin q.b.-200 °C	7,5	23,3	26,0	23,0
Fraksiya 200-360 °C	19,5	26,7	26,0	25,0
Σfraksiya <360°C	27,0	50,0	52,0	48,0
Qalıq>360°C	65,0	34,0	29,0	23,0
Koks	2,0	6,0	7,0	10,0

Temperaturun dəyişməsi alınan məhsulların karbohidrogen tərkibinə də təsir edir (cədvəl 9). Belə ki, temperatur 440 °C-dən 450 °C-ə qədər yüksəldikdə (təzyiq 1,0 MPa) benzinin tərkibində aromatik karbohidrogenlər 9,32 %-dən 7,21 %-ə qədər azalır, temperaturun sonrakı 460 °C-ə artımında 10,75 %-ə qədər artır. Başqa sözlə dehidrogenləşmə prosesi gedir. Temperatur artdıqca krekinq reaksiyasının sürəti hidrogenləşmə reaksiyasının sürətindən daha tez artır. Bununla yanaşı temperatur 440 °C-dən 450 °C-ə qədər yüksəldikdə (təzyiq 1,0 MPa) benzinin tərkibində doymamış karbohidrogenlərin miqdarı 5,0 %-dən 3,5



%-ə qədər, temperaturun sonrakı 460 °C-ə yüksəlməsi zamanı isə 2,5 %-ə qədər azalır, parafinlərin miqdarı 30,6 %-dən 37,08 %-ə qədər artır, naften karbohidrogenlərinin miqdarı 20,76 %-dən 13,4 %-ə qədər azalır.

Müəyyən edilmişdir ki, təzyiqli 1,0 MPa-dan 4,0 MPa-ya qədər yüksəldikdə (450 °C temperaturda) açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 52,0 %-dən 57,0 %-ə qədər artır, qazın çıxımı 12,0 %-dən 10 %-ə qədər, koksun çıxımı 7,0 %-dən 4,0 %-ə qədər azalır (cədvəl 10).

Cədvəl 9

Ni və Co ilə modifikasiya edilmiş haloizitin iştirakı ilə qudrunun HK alınan benzin və dizel fraksiyalarının keyfiyyət göstəricilərinə temperaturun təsiri

(P = 1,0 MPa, katalizatorun miqdarı – 2,5 % kütlə)

Göstəricilər	T = 440°C	T = 450°C	T = 460°C
Benzin fraksiyası			
Sıxlığı 20°C, kq/m <sup>3</sup>	715,0	679,0	704,0
Karbohidrogen tərkibi: %			
Parafin	30,611	37,08	37,62
i-parafin	34,309	38,79	35,60
Olefin	5,0	3,52	2,5
Naften	20,76	13,4	13,53
Aromatik	9,32	7,21	10,75
Oktan ədədi (təd.üs.)	69,86	71,65	71
Kükürd, % kütlə	0,0709	0,0633	0,0549
Yod ədədi, q J <sub>2</sub> /100 q	15	8	11
Sulfolaşma,%həcm	8	7	10
Dizel fraksiyası			
Sıxlığı 20°C, kq/m <sup>3</sup>	842,0	840,0	835,0
Kükürd, % kütlə	0,2458	0,21	0,1864
Yod ədədi, qJ <sub>2</sub> /100 q	25	21,8	21,0
Donma temperaturu, °C	mənfi 25	mənfi 28	mənfi 30
Alışmat emperaturu, °C	44	46	53
Sulfolaşma,% həcm	20	20	22
Setan ədədi	49	50	49,4

Cədvəldən 10-dan göründüyü kimi təzyiqli 1,0 MPa-dan 4,0 MPa-ya qədər artdıqda alınan benzin fraksiyasının tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 7,21 %-dən 5,0-a, doymamış karbohidrogenlərin miqdarı 3,52-dən 0,458 %-ə qədər, kükürdün miqdarı 633 ppm-dən 548 ppm-ə qədər, yod ədədi 7,0-dən 4,0 qJ<sub>2</sub>/100 q-a qədər azalır, izoquruluşlu karbohidrogenlərin miqdarı 38,79 %-dən 45,0 %-ə qədər artır,

benzinin oktan ədədi 74 p. təşkil edir.

Cədvəl 10

Ni və Co metalları ilə modifikasiya edilmiş haloizitin iştirakı ilə qudrunun hidrokrekinqi prosesinə təzyiqin təsiri və alınan məhsulların keyfiyyət göstəriciləri (t = 450°C, katalizatorun miqdarı – 2,5 % kütlə)

Göstəricilər	P = 1,0 MPa	P = 2,0 MPa	P = 4,0 MPa
Məhsulların çıxımı,% kütlə:			
Qaz C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	12,0	11,0	10
Benzin q.b.-200 °C	26,0	26,5	28,0
Fraksiya 200-360 °C	26,0	27,5	29,0
Σfraksiya <360 °C	52,0	54,0	57,0
Qalıq >360 °C	29,0	29,6	29,0
Koks	7,0	5,4	4,0
Benzin fraksiyası			
Sıxlığı 20 °C, kq/m <sup>3</sup>	702,0	673,0	665,0
Karbonhidrogen tərkibi: %			
Parafin	37,08	38,7	37,932
i-parafin	38,79	45,46	44,94
Olefin	3,52	2,026	0,658
Naften	13,4	8,694	11,56
Aromatik	7,21	5,12	5,0
Oktan ədədi (təd.üs.)	71,65	74,06	74,98
Kükürd, % kütlə	0,0633	0,0564	0,0548
Yod ədədi, qJ <sub>2</sub> /100 q	8	7	4
Sulfolaşma,%həcm	8	7	8
Dizel fraksiyası			
Sıxlığı 20 °C, kq/m <sup>3</sup>	840	839,3	834,6
Kükürd, % kütlə	0,17	0,16	0,1081
Yod ədədi, q J <sub>2</sub> /100 q	17	16	15
Donma temperaturu, °C	mənfi 30	mənfi 28	mənfi 32
Alışma temperaturu, °C	46	48	50
Sulfolaşma,%həcm	20	20	20
Karbonhidrogen tərkibi,%			
Aromatik	22,0	23,0	20,0
Doymamış	1,0	0,5	Izi
naften-parafin	78,0	76,0	79,5
Setan ədədi	49,4	50,0	51,0

Təzyiqin dəyişməsi alınan dizel fraksiyasının da keyfiyyət

göstəricilərinə təsir edir. Belə ki, dizel fraksiyasında kükürdün miqdarı 0,21-dən 0,17 %-ə qədər, yod ədədi isə 21-dən 17 q J<sub>2</sub>/100 q-a qədər azalır, aromatik və doymamış karbohidrogenlərin miqdarı azalır, setan ədədi 50-51 p. təşkil edir.

Keçid metalları ilə modifikasiya edilmiş və modifikasiya edilməmiş yüksək dispersli suspenzləşdirilmiş haloizitin iştirakı ilə qudrunun HK tədqiq edilmiş və prosesin material balansı və prosedən alınan benzin və dizel fraksiyalarının keyfiyyət göstəriciləri cədvəl 11-də müqayisə edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, qudrunun keçid metalları ilə modifikasiya edilmiş haloizitin iştirakı ilə hidrokrekinqi prosesində açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı eyni şəraitdə – 1,0 MPa təzyiq və 450 °C temperaturda 2,0 % artaraq 52,0 % təşkil edir, koksun miqdarı 10,0 %-dən 7,0 %-ə qədər azalır. 4,0 MPa təzyiq və 450 °C temperaturda açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 7,0 % artaraq 57,0 % təşkil edir, koksun çıxımı 10,0 %-dən 4,0 %-ə qədər azalır.

Haloiziti keçid metalları ilə modifikasiya etdikdə 1,0 MPa təzyiq və 450 °C temperaturda aparılan hidrokrekinq prosesindən alınan açıq rəngli neft məhsullarının çıxımının cəmi 2,0 % artmasına baxmayaraq, alınan benzin fraksiyasının keyfiyyət göstəricilərində önəmli dəyişikliklər müşahidə olunur. Belə ki, benzin fraksiyasının tərkibində parafin və izo-parafinlərin miqdarı uyğun olaraq 33,7 və 31,7 %-dən 37,0 və 38,7 %-ə qədər artır. Aromatik və doymamış karbohidrogenlərin miqdarı 17,0 və 5,0 %-dən 5,0% və 0,68 %-ə qədər azalır. Benzinin oktan ədədi 71-74 p təşkil edir (cədvəl 11).

Benzin fraksiyasının tərkibində normal və izo-quruluşlu doymuş karbohidrogenlərin miqdarının artması, doymamış və aromatik karbohidrogenlərin miqdarının azalması haloizitin keçid metalları (Ni, Co) ilə modifikasiya edilməsi ilə izah oluna bilər. Başqa sözlə, keçid metallarının təsiri ilə hidrogenləşmə və izomerləşmə reaksiyalarının daha intensiv getməsi müşahidə olunur.

Qudrunun keçid metalları ilə modifikasiya edilməmiş və edilmiş haloizitin iştirakı ilə hidrokrekinqindən alınan dizel fraksiyasının keyfiyyət göstəricilərini müqayisə etdikdə aydın olur ki, dizel fraksiyasının tərkibində kükürdün miqdarı uyğun olaraq 0,21%-dən 0,11 %-ə qədər, yod ədədi 21-dən 15 q J<sub>2</sub>/100 q -a qədər azalır, setan ədədi 48-51 p. təşkil edir.

Beləliklə, qudrunun suspenzləşdirilmiş keçid metalları ilə modifikasiya edilmiş haloizitin iştirakı ilə hidrokrekinqi prosesindən alınan benzin və

dizel fraksiyalarının hidrotəmizlənmədən sonra motor yanacaqlarına komponent kimi istifadə oluna bilər. Alınan benzin fraksiyası piroliz prosesində xammal kimi, alınan qazın tərkibi isə onun NEZ-də yanacaq kimi istifadə edilməsinə imkan verir.

Cədvəl 11

Keçid metalları ilə modifikasiya olunmuş və olunmamış haloizitin iştirakı ilə qudrunun HK material balansı və alınan benzin və dizel fraksiyalarının keyfiyyət göstəriciləri

(T = 450°C, katalizatorun miqdarı – 2,5 % kütlə)

Göstəricilər	P=1.0MPa Haloizit	P= 1.0 MPa halloizit+Ni,Co	P=4,0 MPa; halloizit+Ni,Co
Məhsulların çıxımı,% kütlə:			
Qaz C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	13,0	12,0	10,0
Benzin q.b..-200°C	25,0	26,0	28,0
Fraksiya 200-360°C	25,0	26,0	29,0
Σfraksiya<360°C	50,0	52,0	57,0
Qalıq >360°C	27,0	29,0	29,0
Koks	10,0	7,0	4,0
Benzin fraksiyası			
Sıxlığı 20°C, kq/m <sup>3</sup>	749,7	702,0	665,0
K/h tərkibi: %			
Parafin	33,7	37,08	37,932
i-parafin	31,7	38,79	44,94
Olefin	5,0	3,52	0,658
Naften	12,6	13,4	11,56
Aromatik	17,0	7,21	5,0
Oktan ədədi(təd.üs.)	71,4	71,65	74,98
Kükürd, % küt.	0,0650	0,0633	0,0540
Yod ədədi, q J <sub>2</sub> /100 q	12,0	8,0	4,0
Sulfolaşma, % həcm	34	8	8
Dizel fraksiyası			
Sıxlığı 20°C, kq/m <sup>3</sup>	865,0	840,0	834,0
Kükürd, % küt.	0,21	0,17	0,1081
Yod ədədi, q J <sub>2</sub> /100 q	21	17	15
Donma temperaturu, °C	mənfi 32	mənfi 30	mənfi 32
Setan ədədi	48	49,4	51,0

## Qudronun suspenzləşdirilmiş Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqi prosesi

Təcrübələr 400-440 °C temperaturda, 0,5 təzyiqdə, reaksiya müddəti 0,5 saat olmaqla həcmi 1 L olan fırlanan avtoklavda aparılmışdır. Qudronun suspenzləşdirilmiş yüksəkdispersli Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqi prosesinin gedişinə katalizatorun miqdarının təsiri tədqiq edilmişdir (cədvəl 12).

Müəyyən edilmişdir ki, qudrunun termiki krekinqi zamanı (t-440 °C, P-0,5 MPa) açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 37,0 % təşkil edir. Sistemə 1,0 % Az-4 katalizatoru əlavə etdikdə açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 37,0 %-dən 47,0 %-ə qədər artır, qazın çıxımı 18,0 %-dən 13,0 %-ə qədər azalır. Bu zaman benzin fraksiyasının çıxımı 15,0 %-dən 26,6 % kütləyə qədər artır, qalıq fraksiyasının çıxımı isə 32,0%-dən 29,68 % kütləyə qədər azalır. Katalizatorun miqdarı 1,0%-dən 2,5 %-ə qədər artdıqda açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 47,32 %-dən 52,5 %-ə qədər artır, koksun miqdarı 13,0%-dən 7,7 %-ə qədər azalır. Bu zaman benzin fraksiyasının çıxımında 26,6%-dan 30,75 % kütləyə qədər artım müşahidə olunur. Dizel fraksiyasının çıxımda artım cüzdür. Katalizatorun sonrakı 5,0 % artımında açıq rəngli neft məhsullarının çıxımında önəmli dərəcədə fərq müşahidə edilmir. Benzin fraksiyasının çıxımı 30,75 %-dən 31,8 %-ə, dizel fraksiyasının çıxımı 21,75%-dən 23,2 %-ə qədər artır, qazın çıxımı 12 %-dən 11 %-ə, koksun çıxımı 7,7%-dən 7,0 % kütləyə qədər azalır. Buna görə də Az-4 katalizatorunun miqdarının 2,5 % götürülməsi məqsədəuyğun hesab edilir.

Cədvəl 12

Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə qudrunun HK katalizatorun miqdarının təsiri və prosesin material balansı (t = 440°C, P-0,5 MPa)

Göstəricilər	kat-suz	1% Az-4	2.5% Az-4	5% Az-4
Məhsulların çıxımı,% kütlə:				
Qaz C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	18,0	13,0	12,0	11,0
Benzin q.b.-200°C	15,0	26,60	30,75	31,8
Fraksiya 200-360°C	22,0	20,72	21,75	23,2
Σfraksiya <360°C	37,0	47,32	52,50	53,0
Qalıq >360°C	32,0	29,68	27,80	29,0
Koks	13,0	10,0	7,7	7,0

Benzinin keyfiyyət göstəricisinə nəzər saldıqda aydın olur ki, (cədvəl 13) Az-4 katalizatorunun təsiri ilə benzin fraksiyasının tərkibində i-parafinlər 32,0

%-dən 39,0 %-ə qədər artır, olefinlər 10,0 %-dən 4,0 %-ə qədər azalır, kükürdün miqdarı 69 və 121 ppm təşkil edir (heç bir hidrotəmizlənmə aparılmadan). Bu da Az-4 katalizatorunun tərkibində olan metalların təsiri ilə izah olunur. Bununla yanaşı benzin fraksiyasının tərkibində parafin karbohidrogenlərinin miqdarı 36,0%-dən 31,5 %-ə, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 7,0 %-dən 3,4 %-ə qədər azalır, naftən karbohidrogenlərinin miqdarı 15%-dən 22,6 %-ə qədər artır. Benzinin oktan ədədi 71-72 p təşkil edir. Katalizatorun miqdarı artdıqda benzinin tərkibində kükürdün miqdarı 0,13%-dən 0,069 %-ə, yod ədədi 19,0-dan 12,5 q J<sub>2</sub>/100 q-a qədər azalır. Alınan dizel fraksiyasının tərkibində qatranın, kükürdün miqdarı, yod ədədi uyğun olaraq 18,0%-dən 10,0 %-a, 0,1964%-dən 0,1147 %-ə, 22-dən 17,0 q J<sub>2</sub>/100 q –a qədər azalır.

Cədvəl 13

Katalizatorun miqdarının qudrunun hidrokrekinqi prosesindən alınan fraksiyaların keyfiyyət göstəricilərinə təsiri (t = 440°C, P-0,5 MPa)

Göstəricilər	katalizatorsuz	1 % Az-4	2.5 % Az-4
Benzin fraksiyası			
Sıxlığı 20°C, kq/m <sup>3</sup>	689,0	678,0	730,3
Karbohidrogen tərkibi:			
Parafin	36,0	31,0	31,5
i-parafin	32,0	38,0	39,0
Olefin	10,0	5,0	3,5
Naftən	15,0	22,5	22,6
Aromatik	7,0	3,5	3,4
Oktan ədədi (təd.üs.)	63,90	71,86	72,26
Kükürd, % küt.	0,13	0,0121	0,0069
Yod ədədi, q J <sub>2</sub> /100 q	19,0	14,0	12,5
Dizel fraksiyası			
Faktiki qatran, mq/100ml	18,0	12,0	10,0
Kükürd, % küt.	0,1964	0,1528	0,1147
Yod ədədi	22	18	17
Donma temperaturu	-28	-30	-32
Sulfolaşma	40	28	25

Beləliklə, qudrunun suspenzlaşdırılmış kaolinit, haloizit və Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqi prosesindən alınan benzin və dizel fraksiyalarının hidrotəmizlənmədən sonra motor yanacaqlarına komponent kimi istifadə oluna bilər. Alınan benzin fraksiyası piroliz prosesində xammal kimi, alınan qazın tərkibi isə onun NEZ-də yanacaq kimi istifadə

edilməsinə imkan verir. Alınan qalığı fraksiyası isə ( $fr > 360^\circ\text{C}$ ) yenidən ilkin xammala qatlaraq resirkulyasiya edilə bilər və ya bitum istehsalına yönəldilə bilər.

### **Qudronun katalitik krekinqin ağır fleqması ilə birgə hidrokrekinq prosesi**

Suspensləşdirilmiş yüksəkdispersli Az-4 (25-50 mkm) katalizatorunun iştirakı ilə qudronun katalitik krekinqin ağır qazoylu ilə birgə (Qudron : katalitik krekinqin ağır qazoylu – 70 : 30) hidrokrekinq prosesi aparılmış, prosesin gedişinə rejim parametrlərinin (temperaturun təsiri  $400-450^\circ\text{C}$  intervalında, təzyiğin təsiri  $0,5-7,0$  MPa intervalında) təsiri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, qudronun suspensləşdirilmiş yüksəkdispersli Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinq prosesində temperatur  $400^\circ\text{C}$ -dən  $440^\circ\text{C}$ -yə qədər artırıldıqda ( $0,5$  MPa təzyiqdə və katalizatorun miqdarı  $2,5\%$ ) ümumilikdə açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı  $31,0$ -dən  $59\%$  kütləyə qədər, qazın, benzinin, dizel fraksiyasının və koksun çıxımı uyğun olaraq  $5,5\%$ -dən  $10\%$ -ə;  $8,8\%$ -dən  $26\%$ -a;  $22,2\%$ -dən  $33\%$ -ə;  $2\%$ -dən  $7\%$  kütləyə qədər artır. Qalığı fraksiyasının çıxımı  $61,5\%$ -dən  $26,0\%$ -ə qədər azalır (cədv. 14).

Cədvəl 14

Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə qudronun katalitik krekinqin ağır qazoylu ilə qarışığının (70 : 30) hidrokrekinq prosesinə temperaturun təsiri və prosesin material balansı

( $P_{H_2} = 0,5\text{MPa}$ ; katalizator  $2,5\%$  Az-4)

Göstəricilər	T = $400^\circ\text{C}$	T = $430^\circ\text{C}$	T = $440^\circ\text{C}$	T = $450^\circ\text{C}$
Məhsulların çıxımı, % kütlə:				
Qaz $C_1-C_4$	5,5	8,0	10,0	16,0
Benzin q.b.- $200^\circ\text{C}$	8,8	22,7	33,0	28,0
Fraksiya $200-360^\circ\text{C}$	22,2	28,3	26,0	26,0
$\Sigma$ fraksiya $<360^\circ\text{C}$	31,0	51,0	59,0	54,0
Qalığı $>360^\circ\text{C}$	61,5	37,0	26,0	23,0
Koks	2,0	4,0	5,0	7,0

Təzyiq  $0,5$  MPa-dan  $7,0$  MPa-ya qədər yüksəldikdə ( $430^\circ\text{C}$  temperaturda) açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı  $51,0\%$ -dən  $60,0\%$ -ə qədər artır, qazın çıxımı  $8,0\%$ -dən  $11,0\%$ -ə qədər, benzin fraksiyasının çıxımı  $22,7\%$ -dən  $25,0\%$ -ə qədər, dizel fraksiyasının çıxımı isə  $28,3\%$ -dən  $35,0\%$ -ə qədər artır, koksun çıxımı  $4,0\%$ -dən  $2,5\%$ -ə qədər azalır

(cədv. 14). Alınan benzinin tərkibində doymamış karbohidrogenlərin miqdarı 6-10 %; izo-quruluşlu karbohidrogenlərin miqdarı 34-36 %; oktan ədədi 70 p. ( tədqiqat üsulu ilə) təşkil edir (cədv. 15).

Cədvəl 15

Qudronun katalitik krekinqin ağır qazoylu ilə qarışığının (70 : 30) hidrokrekinqı prosesinə təzyiqin təsiri və prosesin material balansı  
(T = 430 °C katalizator 2,5% Az-4)

Göstəricilər	$P_{H_2} = 0,5\text{MPa};$	$P_{H_2} = 3,0\text{MPa};$	$P_{H_2} = 7,0\text{MPa};$
Məhsulların çıxımı,% kütlə:			
Qaz C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	8.0	9.5	11
Benzin q.b..-200°C	22.7	24	25
Fraksiya 200-360°C	28.3	33	35
Σfraksiya <360°C	51	57	60
Qalıq >360°C	37	30	26.5
Koks	4	3.5	2.5

Beləliklə, aparılan tədqiqatlardan aydın olur ki, qudrunun suspenzləşdirilmiş nanoölçülü kaolinitin iştirakı ilə birbaşa, aşağı təzyiqdə hidrokrekinqindən optimal şəraitdə (440 °C, 0,5 MPa təzyiq, işləmə müddəti 30dəq., katalizatorun miqdarı 2,5 % olmaqla) 54 %; nanostrukturulu haloizitin (25-50 mkm) iştirakı ilə t- 450 °C, təzyiq 0,5 MPa, katalizatorun miqdarı 2,5 %) 50 %; yerli Az-4 mineralının (25-50mkm) iştirakı ilə (P = 0,5 MPa; T = 440 °C; 2,5 % Az-4) 52 % açıq rəngli neft məhsulları (benzin və dizel fraksiyaları) alınır (cədvəl 17). Qeyd etmək lazımdır ki, istifadə olunmuş kaolinit nümunəsi nanoölçüyə (50-500 nm) gətirilmişdir ki, (Moskva şəhərində) bu da açıq rəngli neft məhsulların çıxımının digər katalizatorlara görə nisbətən (2 %) yüksək olması ilə nəticələnir. Daha sonra qudrunun katalitik krekinqin ağır fleqması ilə birgə qarışığının (70 : 30) suspenzləşdirilmiş yüksəkdispersli Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinqı prosesi aparılmış (440 °C temperatur, 0,5 MPa təzyiqdə, katalizatorun miqdarı 2,5 %) və açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 7-9 % artaraq 59-60 % təşkil etmiş, koksun çıxımı 10 %-dən 5 %-ə qədər azalmışdır. Bununla yanaşı cədvəl 17-yə nəzər saldıqda görünür ki, yalnız qudrunla 440-450 °C temperaturda aparılan təcrübədən alınan açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı (50-52 %) qudrunun katalitik krekinqin ağır fleqması ilə birgə 430 °C temperaturda alınan çıxıma (51 %) yaxındır. Yəni prosesi nisbətən aşağı temperaturda aparmaq (temperaturu 10-20 °C aşağı salmaq) mümkündür. Bu da enerjiyə qənaət baxımından önəmlidir. Bu onunla izah oluna bilər ki, ədəbiyyatdan da məlum olduğu ağır neft



qalıqlarının (mazut, qudron) hidrokrekinqi proseslərində naftenlər, natamam hidrogenləşmiş politsiklik aromatik birləşmələr, o cümlədən katalitik krekinqin ağır qazoylu xammala aktivator kimi (hidrogen donoru kimi) qatılır. Bu da proses zamanı açıq rəngli neft məhsullarının çıxımının artmasına və eləcə də koksun miqdarının azalmasına səbəb olur.

Cədvəl 16

Qudronun katalitik krekinqin ağır qazoylu ilə qarışığının (70 : 30) hidrokrekinqi prosesindən alınan məhsulların keyfiyyət göstəriciləri ( $P_{H_2} = 0,5\text{MPa}$ ;  $T = 440^\circ\text{C}$ ; katalizator – 2,5 % Az-4)

Göstəricilər	
Benzin fr.	
Sıxlığı $20^\circ\text{C}$ , $\text{q}/\text{m}^3$	0,7233
Fraksiya tərkibi, %	
q.b.	68
10 %	102
50 %	125
90 %	189
q.s.	197
Karbohidrogen tərkibi:	
Parafin	36,92
i-parafin	32,40
Olefin	2
Naften	18,68
Aromatik	10
Oktan ədədi (təd.üs.)	69,5
Kükürd, % küt.	0,0642
Yod ədədi, $\text{q J}_2/100 \text{ q}$	4
Dizel fr.	
Sıxlığı $20^\circ\text{C}$ , $\text{q}/\text{m}^3$	0.839
Fraksiya tərkibi, %	
q.b.	184
50 %	262
90 %	338
q.s.	360
Kükürd, % küt.	0,15
Yod ədədi	18
Donma temperaturu	-26
Sulfolaşma	32

Qudronun və qudronun katalitik krekinqin ağır fleqması (k.k.a.f.) ilə birgə qarışığının müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinqinin nəticələri

Göstəricilər	<b>Qudron</b> P=0,5 MPa t = 440 °C 2,5% kaolinit	<b>Qudron</b> P=0,5 MPa t = 450 °C 2,5 % halloizit	<b>Qudron</b> P=0,5 MPa t = 440 °C 2,5 % Az-4	<b>Qudron+k.k.a.f.</b> (70 : 30) P=0,5 MPa 2,5 % Az-4	<b>Qudron+k.k.a.f.</b> (70 : 30) P=0,5 MPa t = 440 °C 2,5 % Az-4
Məhsulların çıxımı,% küt:					
Qaz C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	10	13	12	8.0	10
Benzin q.b.-200 °C	34	25	30,75	22,7	33
Dizel 200-360°C	20	25	21,75	28.3	26
Σfraksiya <360 °C:	54	50	52,50	51	59
Qalıq >360°C	27	27	27,80	37	26
Koks	9	10	7,7	4	5

### **Qudronun katalitik krekinqin ağır fleqması və pirolizin ağır qatranı ilə birgə qarışığının suspensləşdirilmiş Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə HK tədqiqi**

Müxtəlif xammal qarışığının HK prosesi tədqiq edilmişdir (cədvəl 18). Aparılan tədqiqatlardan aydın olur ki, qudronun suspensləşdirilmiş yerli Az-4 mineralının (25-50 mkm) iştirakı ilə (P-0,5 MPa, t-440°C, 2,5% Az-4) 52 % açıq rəngli neft məhsulları (benzin və dizel fraksiyaları) alınmış, qudronun katalitik krekinqin ağır fleqması ilə birgə qarışığının (70 : 30) hidrokrekinqindən açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 7-9 % artaraq 59-60 % təşkil etmiş, koksun çıxımı 10 %-dən 5 %-ə qədər azalmış, qudronun katalitik krekinqin ağır qazoylu və ağır piroliz qatranı ilə birgə hidrokrekinqindən isə 57-60 % açıq rəngli neft məhsulları alınmışdır. Bunun 31-34 %-i benzin, 26 %-ni dizel fraksiyası təşkil edir. Alınan benzin və dizel fraksiyaları hidrotəmizlənmədən sonra yanacaqlara komponent kimi istifadə oluna bilər. Alınan benzin fraksiyası və qazın tərkibi onların piroliz prosesində xammal kimi, qazın tərkibi eyni zamanda NEZ-də yanacaq kimi istifadə edilməsinə imkan verir. Alınan qalıq fraksiyası isə

(fr. > 360 °C) yenidən ilkin xammala qatılaraq resirkulyasiya edilə bilər və ya bitum istehsalına yönəldilə bilər.

Cədvəl 18

Müxtəlif xammal qarışığı əsasında hidrokrekinq prosesinin material balansı  
(P = 0,5 MPa, T = 440 °C, 2,5 % Az-4)

Göstəricilər	Qudron (100 %) 2,5% Az-4	Qudron + k.k.a.f. (70 : 30) 2,5 % Az-4	Qudron + k.k.a.f.+a.p.q. (70 : 28 : 2) 2,5 % Az-4	Qudron + k.k.a.f. + a.p.q. (87 : 11,5 : 1,5) 2,5 % Az-4
Məhsulların çıxımı,% küt:				
Qaz C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	12,0	10,0	9,0	10,0
Benzin q.b.-200°C	30,75	33,0	34,0	31,0
Fraksiya 200-360°C	21,75	26,0	26,0	26,0
Σfraksiya<360°C:	52,50	59,0	60,0	57,0
Qalıq >360°C	27,80	26,0	26,5	28,0
Koks	7,7	5,0	4,5	6,0

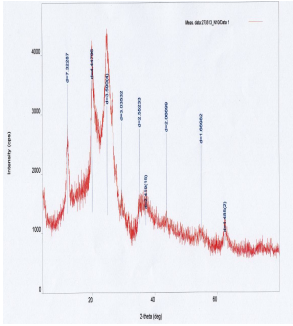
### **Qudronun HK-dən alınan koklaşmış katalizator hissəciklərinin fiziki-kimyəvi metodlarla tədqiqi**

Qudronun HK alınan koklaşmış katalizator hissəcikləri prosesin aparılma şəraitindən- temperatur, təzyiq və katalizatorun miqdarından asılı olaraq tədqiq edilmişdir.

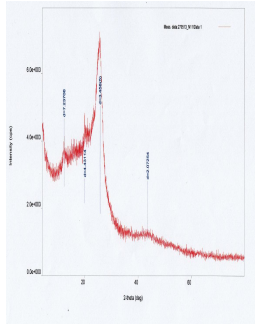
Temperaturun hidrokrekinq prosesinə təsiri tədqiq edilərkən müəyyən olunmuşdur ki, temperatur 400 °C-dən 450 °C-yə qədər yüksəldikdə əmələ gələn koksun miqdarı artır. Bu qanunauyğunluq RF spektrlərində də müşahidə olunur.

Şək. 1-də 400 °C-də aparılan təcrübədə RF spektrində haloizitə və kaolinitə aid olan pik müşahidə olunur. Bu piklər əmələ gələn koksun miqdarı az olduğu üçün aydın görünür. Temperatur yüksəldikcə (440 °C-də) 18-32° bucaq intervalında koksa aid enli pik müşahidə olunur (şək. 2). Temperaturun sonrakı 450 °C-yə yüksəlməsində koksa aid olan pik daha enlidir. Burada koksun miqdarının şək. 2-ə görə daha çox olduğu müşahidə edilir (şək. 3).

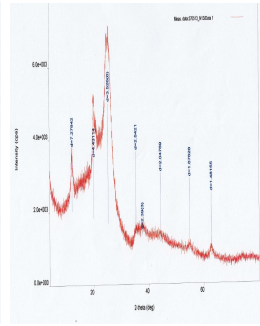
Katalizatorun təsiri tədqiq edildikdə müəyyən edilmişdir ki, prosesi katalizatorsuz apardıqda (termiki) alınan koksun DTA, DTG, TG analizlərinin nəticələrinə əsasən az miqdarda 500 °C-də yanan (T<sub>max</sub> = 500 °C) və əsasən 610 °C-də yanan (T<sub>max</sub> = 610 °C) koksa aid piklər müşahidə olunur (şək. 4).



Şək. 1

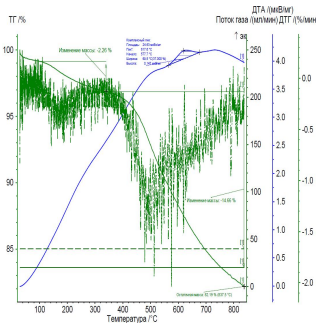


Şək. 2

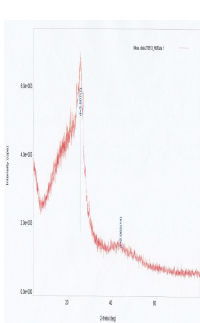


Şək. 3

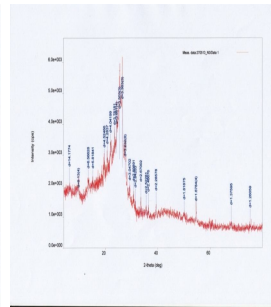
Sistemə 1 % Az-4 katalizatoru əlavə edildikdə rentgenoqrammada 18-32° bucaq intervalında ( $d = 3,507 \text{ \AA}$ ) koksa aid enli pik müşahidə olunur (şək. 5). Əmələgələn koks rentgenoamorfudur. Sistemə 2,5 % katalizator əlavə etdikdə  $d = 1,8189 \text{ \AA}$  və  $d=1,376 \text{ \AA}$ -də zəif,  $d = 3,363 \text{ \AA}$ -də 100 % intensivlikdə  $\alpha$ -kvarsa aid piklər və 18-32° bucaq intervalında ( $d = 3,507 \text{ \AA}$ ) koksa aid pik görünür.



Şək. 4



Şək. 5

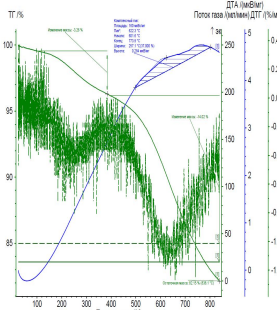


Şək. 6

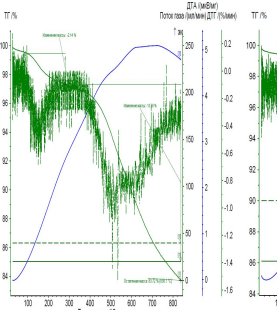
Katalizatorun miqdarı 2,5 % olduğda alınan koksun kristallik dərəcəsi və koksun miqdarı 1 %-lə aparılan təcrübədən alınanla müqayisədə daha azdır (şək. 6). Yəni 1 %-lə alınan koks daha kristallıdır. Burada qismən amorflaşma müşahidə olunur. Burada yüksək dispersli karbon nanoborularının olması ehtimal olunur (ədəbiyyatda YHB adlandırılır).

Qudronun HK-ə koksəmələgəlməyə təzyiğin təsirinin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, prosesi 0,5 MPa-da (katalizator-2,5 %,  $T = 440 \text{ }^\circ\text{C}$ ) apardıqda alınan koklaşmış katalizator hissəciklərinin DTA, TG, DTG analizlərinin nəticələrinə əsasən 260 °C-də 3,26 % çəki itkisi, 622 °C-də

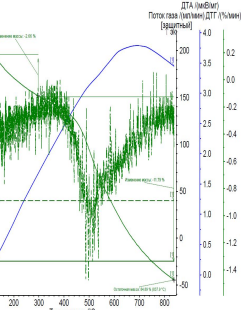
hündürlüyü 0,284 mkB/mq olan koksa aid pik müşahidə olunur. 755 °C-də daha yüksək temperaturda yanan koksa aid pik müşahidə olunur. (şək. 7).



Şək. 7



Şək. 8



Şək. 9

Təzyiq 0,5 MPa-dan 2,0 MPa-ya qədər artırıldıqda koksun yanması 515 °C-də başlayır, daha sonra 585 və 730 °C intervalında koksun intensiv yanması gedir (şək. 8). Təzyiqin sonrakı 4MPa-ya yüksəldilməsi zamanı (şək. 9) alınan koksun miqdarı şək. 4. 20-yə görə daha azdır və nisbətən aşağı temperaturda 555-670 °C-də yanan koksa uyğun pik müşahidə olunur. Derivatoqrammalardan da görüldüyü kimi qudrunun hidrokrekinq prosesində təzyiq artdıqca koksun miqdarı, xüsusilə, yüksək temperaturda yanan koksun miqdarı azalır. Bununla yanaşı təzyiq artdıqca alınan koksun yanması nisbətən daha aşağı temperaturlarda gedir.

### **Qudron, ağır piroliz qatranı və katalitik krekinqin ağır fleqması qarışığının hidrokrekinq prosesindən alınan dizel fraksiyasının hidrotəmizlənməsi**

Ağır neft qalıqları qarışığının HK-dən alınan dizel fraksiyasının  $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 4,0 MPa;  $v=0,5\text{ saat}^{-1}$  və  $H_2=500\text{ l/l}$  şəraitdə sintez edilmiş nanoquruluşlu katalizatorun (tərkibi 0,5 % Pt, 4 %  $Al_2O_3$ , 6 %,  $Mo_2O_3$ , daşıyıcı  $\gamma\text{-}Al_2O_3$ -dən ibarətdir) iştirakı ilə hidrotəmizləmə prosesi aparılmışdır (cədvəl 19). Cədvəldən görüldüyü kimi hidrotəmizləmə prosesindən sonra alınan dizel fraksiyasının tərkibindəki kükürdün miqdarı 2 dəfəyə qədər azalmış, doymamış karbohidrogenlərin miqdarı 0,-dən 0,006 %, yod ədədi 18-dən 0,07021 qJ<sub>2</sub>/100 q-a qədər aşağı düşmüşdür. Setan ədədi 32,8 əd-dən 43,4 ədədə qədər yüksəlmişdir, qaynama sonu 360 °C-dən 338 °C-ə qədər aşağı düşmüşdür.

Ağır dizel fraksiyasının nanostrukturlu katalizatorun iştirakı ilə hidrotəmizləmə prosesindən sonra fiziki-kimyəvi xassələri

№	Göstəricilər	Ağır dizel fraksiyası	
		hidrotəmizləmə prosesindən	
		əvvəl	Sonra
1.	Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m <sup>3</sup>	848,4	840,6
2.	Kinematik özlülük, mm <sup>2</sup> /san, 20 °C-də	3,62	3,21
3.	Kükürdün miqdarı, % kütlə	0,18	0,9
4.	Aromatik k/h miqdarı, % həcm	36	30
5.	10 °C-də mis lövhə üzərində korroziya sınağı	Davamlıdır	Davamlıdır
6.	Turşuluq, mqKOH 100 sm <sup>3</sup>	–	0
7.	Yod ədədi, qrJ <sub>2</sub> 100q yanacağa	18	0,07071
8.	Bulanma temperaturu, °C	-	Mənfi 21
9.	Donma temperaturu, °C	Mənfi 30	Mənfi 30
10.	Karbohidrogen tərkibi, % NMR ilə		
	Aromatik	33,5	30,5
	Doymamış	0,5	0,006
	Naften-parafin	66,0	69,0
11.	Setan ədədi NMR	32,8	43,4
12.	Fraksiya tərkibi, °C		
	Qaynama başlanğıcı	190	162
	50 %-in qovulma temperaturu	259	258
	90 %-in qovulma temperaturu	340	336
	qaynama sonu	360	338
13.	Açıq putada təyin edilmiş alışma temperaturu, °C	–	51,1
14.	Molekul çəkisi, °C	–	225,9

**Qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının hidroadsorbsiya üsulu ilə kükürddən təmizlənməsi prosesinin tədqiqi**

Qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyası Ni, Mo birləşmələri ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidroadsorbsiya üsulu vasitəsilə kükürddən təmizlənməsi prosesi axar tipli Macar qurğusunda 240-300 °C temperaturda, 2,5 MPa təzyiqdə, hidrogenin xammala nisbəti 1500/500 l/l olaraq, 0,5-1,5 s<sup>-1</sup> həcmi sürətdə aparılmış, prosesin gedishinə temperaturun və həcmi sürətin təsiri tədqiq edilərək optimal rejim parametrləri müəyyənləşdirilmişdir (P = 25 atm; T = 270 °C; H<sub>2</sub> = 150 ml/s; həcmi sürət 1 s<sup>-1</sup>). Müşahidə edilmişdir ki, benzin fraksiyasının hidroadsorbsiya üsulu ilə kükürddən təmizlənməsi nəticəsində normal quruluşlu doymamış karbohidrogenlər parçalanma, izomerləşmə və hidrogenləşmə reaksiyalarına

məruz qalırlar. Aromatik karbohidrogenlər çox az hidrogenləşir. Benzinin tərkibində kükürdün miqdarı 450 ppm-dən 32-40 ppm-ə qədər azalır. Benzinin keyfiyyəti yaxşılaşmaqla oktan ədədi 1 punkta qədər artır.

### **Qudronun müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinqindən alınan benzin və digər benzin komponentləri əsasında əmtəlik benzinlərin alınma imkanlarının tədqiqi**

Qudronun müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə HK-dən alınan benzin fraksiyası və digər mövcüd benzin komponentləri əsasında əmtəlik benzinlərin alınma imkanları tədqiq edilmişdir. Cə.d. 20-da Co, Ni və onların 1 : 1 nisbətində qarışığı (Co-Ni) ilə modifikasiya olunmuş haloiztdə qudrunun hidrokrekinqindən alınmış benzin fraksiyaları əsasında hazırlanmış kompaundlar verilmişdir.

Cədvəl 20

Kompaundların tərkibi

Komponentlər	Katalizatorlar			
	T= 450 °C, P = 1,0 MPa, halloizit + Ni	T= 450 °C, P = 4,0 MPa, halloizit + Ni-Co	T= 450 °C, P = 1,0 MPa, halloizit + Co	T= 450 °C, P = 4,0 MPa, halloizit + Ni
Katalitik krekinq benzini	35	35	35	35
Riforminq benzini	35	35	40	35
Birbaşa distillə benzini	5	5	-	5
Qudronun hidrokrekinq benzini	10		10	10
Etanol	7	5	7	5
Etil-üçlübutil efiri	8	10	8	10
Oktan ədədi, m.m. ilə	83,2	84,5	84,3	84,3

Modifikator kimi istifadə edilən metallardan asılı olaraq alınan kompaund benzinlərin oktan ədədi motor metodu ilə 83,2-84,5 ədəd olmuşdur. Hazırlanan əmtəlik avtomobil benzinlərinin optimal tərkibi (% həcm) təqdim olunmuşdur : katalitik krekinq (35-37 %), riforminq (35-40 %), birbaşa distillə (5 %) benzinləri, 15 % oksigentərkibli əlavələr və 5-10 % qudrunun hidrokrekinq benzini. Müəyyən edilmişdir ki, alınmış hidrokrekinq benzinindən 10 % əmtə benzininin tərkibinə daxil etdikdə A-92 markalı benzinin tələblərinə cavab verən benzin almaq olar.

### **Qudron, ağır piroliz qatranı və katalitik krekinqin ağır fleqması qarışığının suspensləşdirilmiş nanoölçülü katalizatorların iştirakı ilə HK-nin texniki-iqtisadi göstəricilərinin tərtib edilməsi**

Qudron, ağır piroliz qatranı və katalitik krekinqin ağır fleqması qarışığının nanoölçülü katalizatorların iştirakı ilə HK-nin texniki-iqtisadi göstəriciləri

hesablanmış və müəyyən edilmişdir ki, həmin xammalın HK nəticəsində alınan dizel fraksiyasının maya dəyəri 142,52 man./t təşkil edir və bu fraksiya hidrotəmizləndikdən sonra əmtəlik dizel yanacağına qatıla bilər. Odur ki, həmin məhsulun da hidrotəmizlənməsi prosesi texniki-iqtisadi qiymətləndirilmiş və HK-in dizel fraksiyasının hidrotəmizlənməsi nəticəsində məhsulun maya dəyəri 152,19 man./t həddində formalaşdığı müəyyən edilmişdir. Daha sonra koklaşma və HK proseslərindən alınan dizel fraksiyasının texniki-iqtisadi göstəriciləri müqayisə edilmiş, müəyyən edilmişdir ki, tədricən koklaşmada 1021961 t/il xammal qarışığının, 473685 t/il koklaşmanın dizel fraksiyasının (hidrotəmizlənmiş) maya dəyəri 170,54 man./t olduğu halda, HK prosesində 1021961 t/il xammal qarışığının, 260396 t/il hidrokrekinin dizel fraksiyasının (hidrotəmizlənmiş) maya dəyəri 152,19 man./t təşkil edir. HK-lə koklaşma prosesinin müqayisəsindən aydın olur ki, HK prosesində maya dəyərinin azalması 18,35 man./t təşkil edir.

Bununla yanaşı xammalın HTQ iştirakı ilə HK-də alınan məqsədli məhsulların maya dəyəri koklaşma prosesində alınan məhsulların maya dəyəri (160,98 man./t) ilə müqayisədə azalaraq 142,52 man./t təşkil etdiyi müəyyən edilmişdir. HK benzininin piroliz prosesinə xammal kimi verilməsi ilə məhsuldarlıq iki dəfə artır və nəticədə 1 ton məhsul istehsalına cəkilən xərclər 92,75 man./t azalır, əsas məhsulların (etilen və propilenin) maya dəyəri isə 131,68 man./t azalır.

Qudronun Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə termokatalitik krekinq prosesi məhsuldarlığı 150 litr/saat olan yarım-sənaye qurğusunda aparılmış və qudrondan bir dəfəyə 51 % çıxımla əlavə açıq rəngli neft məhsulları (benzin fraksiyası 21 %, dizel fraksiyası 30 %) alınmış və hər fraksiyanın keyfiyyət göstəriciləri ayrı-ayrılıqda tədqiq edilmişdir.

Beləliklə, dissertasiya işində qudronun suspenzləşdirilmiş müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə (nanoölçülü kaolinit, nanostrukturulu haloizit, keçid metalları ilə modifikasiya edilmiş haloizit, Az-4) ilkin xammalın hazırlanma proseslərini (vakuum altında qovulma, deasfaltlaşma, demetallaşma və hidrotəmizlənmə) aparmadan birbaşa, aşağı təzyiqdə (0,5-7 MPa) hidrokrekinq prosesi aparılaraq, qudrondan əlavə açıq rəngli neft məhsullarının alınmasının və beləliklə də neftin emal dərinliyinin artırılmasının (neftə görə 8-10 %) mümkünlüyü göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, qudronun suspenzləşdirilmiş yüksəkdispersli müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə alınan benzin və dizel fraksiyalarının hidrotəmizlənmədən sonra mühərrik yanacaqlarına komponent kimi istifadə oluna bilər. Alınan benzin fraksiyası piroliz prosesində xammal kimi, alınan qazın tərkibi isə onun NEZ-də yanacaq kimi istifadə edilməsinə imkan verir. Alınan qalıq fraksiyası isə (fr. > 360 °C) yenidənəkrar emal üçün ilkin xammala qatılır və ya bitum istehsalına yönəldilə bilər.



## Nəticələr

1. Suspenzləşdirilmiş nanoölçülü kaolinitinin (50-500 nm) iştirakı ilə qudrunun hidrokrekinq prosesi aparılmış və optimal şəraitdə (440 °C, 0,5 MPa təzyiq, işləmə müddəti 30 dəq., katalizatorun miqdarı 2,5 % olmaqla) 52-54 % (kütlə) çıxımla əlavə açıq rəngli neft məhsulları alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, qudrunun hidrokrekinq prosesində temperatur 400 °C-dən 440 °C-yə qədər artdıqda açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 31,4%-dən 54,0 % kütləyə qədər artır. Təzyiq 0,5 MPa-dan 6 MPa-ya qədər yüksəldikdə (430 °C temperaturda) açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 47 %-dən 54 %-ə qədər artır, koksun miqdarı 13 %-dən 9 %-ə qədər azalır.  
Suspenzləşdirilmiş yüksəkdispersli (25-50 mkm) haloizitdən istifadə etməklə qudrunun hidrokrekinq prosesi aparılmış və optimal şəraitdə (450°C, 0,5 MPa, katalizatorun miqdarı 2,5 %) ondan 50-52 % (kütlə ) əlavə açıq rəngli neft məhsulları alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, hidrokrekinq prosesində temperaturu 400 °C-dən 450 °C-yə qədər artdıqda (0,5 MPa təzyiqdə) açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 25,5-dən 50 % kütləyə qədər, təzyiq 0,5 MPa-dan 2 MPa-ya qədər yüksəldikdə (440 °C temperaturda) 46%-dən 50 %-ə qədər artır, koksun miqdar isə 9 %-dən 7,3 %-ə qədər azalır.
2. Keçid metalları ilə modifikasiya edilmiş yüksəkdispersli haloizit katalizatorunun iştirakında qudrunun hidrokrekinqi prosesi aparılmış və nəticədə 52-57 % əlavə açıq rəngli neft məhsullarının alınması və neftin emalının dərinləşdirilməsinin mümkünlüyü göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur 400 °C-dən 450 °C-ə qədər artdıqda (1,0 MPa təzyiqdə) açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 27-dən 52 % kütləyə qədər artır. Təzyiq 1,0 MPa-dan 4 MPa-ya qədər yüksəldikdə (450 °C temperaturda) açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 52 %-dən 57 %-ə qədər artır, koksun miqdarı 7 %-dən 4 %-ə qədər azalır. Temperatur 400 °C-dən 450 °C-ə qədər artdıqda benzinin tərkibində izoparafınların miqdarı 34,3 %-dən 45,46 %-ə qədər artır və benzinin oktan ədədi 71 p. təşkil edir.
3. Haloizitin keçid metalları ilə modifikasiyası nəticəsində 1,0 MPa təzyiq və 450 °C temperaturda aparılan hidrokrekinq prosesindən alınan açıq rəngli neft məhsullarının çıxımının cəmi 2,0 % artmasına baxmayaraq, alınan benzin fraksiyasının tərkibində izo-parafınların miqdarı 31 %-dən 45 %-ə qədər artır, aromatik və doymamış karbohidrogenlərin miqdarı

müvafiq olaraq 5,0 və 0,68 %, benzinin oktan ədədi 71-74 p., setan ədədi isə 49-50 p. təşkil edir. Burada haloizitin Ni, Co, Mo duzları ilə modifikasiya edilməsi nəticəsində keçid metallarının təsiri ilə hidrogenləşmə və izomerləşmə reaksiyalarının daha intensiv getməsi ehtimal olunur.

4. Müəyyən edilmişdir ki, qudronun termiki krekinqi zamanı açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 37 %, sistemə 1 % Az-4 katalizatoru əlavə edildikdə isə açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 47,3 % təşkil edir. Katalizatorun miqdarı 1-dən 2,5 %-ə qədər artdıqda (0,5 MPa, 440°C, 2,5% Az-4) açıq rəngli neft məhsullarının çıxımı 47,3 %-dən 52,5 %-ə qədər artır, koksun miqdarı 13,0 %-dən 7,7 %-ə qədər azalır.

Qudronun katalitik krekinqin ağır qazoylu ilə birgə (qudron : katalitik krekinqin ağır qazoylu – 70 : 30) suspensləşdirilmiş yüksəkdispersli (25-50 mkm) Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinq prosesi zamanı (440 °C, 0,5 MPa, katalizatorun miqdarı 2,5 %) 59-60 % (kütlə) açıq rəngli neft məhsulları alınmışdır.

5. Qudronun katalitik krekinqin ağır qazoylu və pirolizin ağır qatranı ilə birgə qarışığının ( qudron: katalitik krekinqin ağır qazoylu: pirolizin ağır qatranının müxtəlif faizlə nisbətlərində – 70 : 28 : 2 və 87 : 11,5 : 1,5) suspensləşdirilmiş yüksəkdispersli yerli Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə (440 °C, 0,5 MPa, ikatalizatorun miqdarı 2,5 % olmaqla) hidrokrekinq prosesi aparılmış və 57-60 % açıq rəngli neft məhsulları alınmışdır.

6. Qudronun hidrokrekinqindən sonra kokslaşmış katalizator hissəcikləri quruluşları DTA, DTG, TG, SEM və rentgenoqrafik (RF) analiz üsulları ilə tədqiq edilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, katalizatorun miqdarı artırıldıqda əmələ gələn koksun kristallik dərəcəsi azalır və qismən amorflaşma müşahidə olunur. bu da sistemdə yüksək dispersli karbon nanoborularının alınması ilə izah olunur. Temperaturun 450 °C-yə qədər yüksəlməsilə əmələgələn koksun miqdarı artır, təzyiqin artması zamanı alınan koksun yanması nisbətən daha aşağı temperaturlarda getdiyindən, qrafitləşmiş koksun miqdarı azalır.

7. Qudronun katalitik krekinqin ağır qazoylu və pirolizin ağır qatranı ilə birgə qarışığının (qudron: katalitik krekinqin ağır qazoylu: pirolizin ağır qatranının – 70 : 28 :2) suspensləşdirilmiş yüksəkdispersli Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinq prosesindən alınan dizel fraksiyasının nanostrukturulu katalizatorun iştirakı ilə 4,0 MPa,  $v = 0,5 \text{ saat}^{-1}$  və  $H_2 - 500 \text{ l/l}$  şəraitdə hidrotəmizlənmə prosesi aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, hidrotəmizlənmə prosesindən sonra alınan dizel fraksiyasının tərkibindəki kükürdün miqdarı 2 dəfə azalmış, doymamış

karbohidrogenlərin miqdarı 0,5 %-dən 0,006 %, yod ədədi 26 qJ<sub>2</sub>/100 q yanacağa 0,07021 q-a qədər aşağı düşmüşdür. Setan ədədi 32,8 əd-dən 43,4 ədədə qədər yüksəlmişdir, qaynama sonu 360 °C-dən 338 °C-yə qədər aşağı düşmüşdür.

8. Hidrotəmizləmə prosesindən sonra alınan dizel fraksiyası 10-20 % miqdarında hidrotəmizlənmiş əmtəə dizel yanacağına əlavə edilmiş və onun fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi göstərmişdir ki, qudron, ağır piroliz qatranı və katalitik krekinqin ağır qazoylu qarışığının Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə hidrokrekinq prosesindən alınan ağır dizel fraksiyası yalnız hidrotəmizləmə prosesindən sonra əmtəə dizel yanacağına komponent kimi əlavə oluna bilər. Alınan benzin fraksiyası Ni, Mo metalları ilə modifikasiya olunmuş bentonit üzərində hidroadsorbsiya prosesi ilə kükürddən təmizlənməsi işlənilib hazırlanmış və optimal şəraitdə benzin fraksiyasının tərkibində kükürdün miqdarının 450 ppm-dən 32-40 ppm-ə qədər azaldığı müəyyən edilmişdir.
9. Suspenzlaşdırılmış nanostrukturulu katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinq prosesindən alınan benzin fraksiyasından istifadə olunmaqla katalitik krekinq, riforminq, birbaşa distillə, EÜBE, alkilat komponentləri əsasında A-92, A-95 markalı əmtəəlik avtomobil benzinlərinə uyğun gələn kompaundlar hazırlanmışdır.
10. Qudronun, ağır piroliz qatranının və katalitik krekinqin ağır flegmalarının qarışığının nanoölçülü katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinqi prosesinin texniki-iqtisadi göstəriciləri hesablanmış və müəyyən edilmişdir ki:
  - xammalın HTQ iştirakı ilə hidrokrekinqi prosesində alınan məqsədli məhsulların maya dəyəri koklaşma prosesində alınan məhsulların maya dəyəri (160,98 man./t) ilə müqayisədə azalaraq 142,52 man./t təşkil edir.
  - hidrokrekinq benzininin piroliz prosesinə xammal kimi verilməsi ilə məhsuldarlıq iki dəfə artır və nəticədə 1 ton məhsul istehsalına çəkilən xərclər 92,75 man./t azalır, əsas məhsulların (etilen və propilenin) maya dəyəri isə 131, 68 man./t azalır.
11. Qudronun Az-4 katalizatorunun iştirakı ilə termokatalitik krekinq prosesi məhsuldarlığı 150 litr/saat olan yarım-sənaye qurğusunda aparılmış və qudrondan bir dəfəyə 51 % çıxımla əlavə açıq rəngli neft məhsulları (benzin fraksiyası 21 %, dizel fraksiyası 30 %) alındığı göstərilmiş və hər fraksiya üçün ayrı-ayrılıqda keyfiyyət göstəriciləri müəyyən edilmişdir.

## **DİSSERTASIYA İŞİNİN ƏSAS MƏZMUNU AŞAĞIDAKI MƏQALƏ VƏ TEZİSLƏRDƏ DƏRC EDİLMİŞDİR**

1. Muxtarova Г.С. Гидрокрекинг гудрона с суспендированным природным катализатором // *Neft kimyası və neft emalı prosesləri*, 2013, 14. № 1(53), с. 51-58
2. Abad-zade Kh.I., Gasymova Z.A., Efendiyeva N.Kh., Mukhtarova G.S., Kyazimova A.N., Ibragimov R.G. Destructive hidroisomerization –a new method of reducing benzene content in commercial gasoline // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2012, vol.48, №2, p.130-134.
3. Abdullayev E., Abbasov V., Tursunbayeva A., Portnov V., Ibrahimov H., Mukhtarova G., Lvov Y. Self-Healing Coatings Based on Halloysite Clay Polymer Composites for Protection of Copper Alloys // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, № 5, p. 4464-4471
4. Muxtarova Г.С., Гасымова З.А., Эфендиева Н.Х., Ибрагимов Х.Д., Аббасов В.М. Влияние температуры на процесс гидрокрекинга гудрона в присутствии суспендированного природного катализатора // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2013, № 7, с. 6-9
5. Muxtarova G.S., Qasimova Z.A., Əfəndiyeva N.X., Hüseynova R.İ., İbrahimov H.C., Abbasov V.M. Qudronun suspenzləşdirilmiş nanoölçülü katalizatorların iştiraki ilə hidrokrekinqi prosesinə təzyiğin təsirinin tədqiqi / *I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı*, Bakı, 17-21 aprel, 2013, s. 304-307
6. Muxtarova G.S. Qudronun suspenzləşdirilmiş nanoölçülü katalizatorların iştiraki ilə hidrokrekinqi prosesinə rejim parametrlərinin təsirinin tədqiqi // *Azərbaycan Kimya Jurnalı*, № 2, 2013, s. 108-111
7. Muxtarova G.S. Nanostrukturlaşdırılmış metaltərkibli katalizatorların sintezi və onların ağır neft qalıqlarının emalında istifadəsi // *Neft kimyası və neft emalı prosesləri* 2014, v. 15, № 1(57), s. 33-38
8. Rustamov M.I., Abbasov V.M., Ibrahimov H.J., Mukhtarova G.S. Investigation of the hydrocracking of goudron in the presence of high-dispersed halloysite // *Journal of Materials Science and Engineering A* (ISSN: A: 2161-6213), USA, JMSE-A, 2014, v. 4, № 5, p. 179-182
9. Muxtarova Г.С., Бабаева Ф.А., Эюбова Х.Т., Эфендиева Н.Х., Ибрагимов Х.Дж., Аббасов В.М. Гидрокрекинг гудрона в смеси с тяжелым газойлем каталитического крекинга // *Neft kimyası və*

- neft emalı prosesləri, 2014, 15. № 4(60), c. 33-38
10. Мухтарова Г.С., Ибрагимов Х.Д., Аббасов В.М. Влияние режимных параметров на процесс гидрокрекинга гудрона с суспендированным наноразмерным катализатором // *Kataliz v promishlennosti*, 2014, 6, c. 45-49
  11. Abbasov V.M., Ibrahimov H.J., Mukhtarova G.S. Hydrocracking of goudron in the presence of a suspended natural catalyst *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2014, № 2, v. 8, p. 171-175
  12. Muxtarova G.S., Huseynova R.İ., Huseynova M.E., Quliyev A.D., İbrahimov H.C., Abbasov V.M. Qudronun halloizitlə hidrokrekinqindən alınan koklaşmış katalizator hissəciklərinin tədqiqi // *Kimya problemləri*, 2014, № 1, c. 90-96
  13. Muxtarova G.S. Nanostrukturulu halloizitin iştiraki ilə qudrunun hidrokrekinqi // *Azərbaycan Kimya Jurnalı*, 2014, № 2, s. 77-81
  14. Abbasov V.M., İbrahimov H.C., Muxtarova G.S., Əliyev B.M. Əfəndiyeva N.X. Qudronun keçid metalları ilə modifikasiya edilmiş halloizit iştiraki ilə hidrokrekinqi prosesinin tədqiqi // *Azərbaycan Kimya Jurnalı*, 2015, № 2, s. 36-39
  15. Abbasov V.M., İbrahimov H.C., Muxtarova G.S., Abdullayev M.Ə., Əfəndiyeva N.X. Ağır neft qalıqları qarışıqlarının hidrokrekinqindən açıq rəngli neft məhsullarının alınması prosesinin tədqiqi / *Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi Gəncə Dövlət Universiteti "Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri" Elmi-Praktiki Konfransının məruzələr*, Gəncə, 05-06 may, 2015, s. 237-239
  16. Muxtarova G.S. Qudronun modifikasiya edilmiş halloizitin iştiraki ilə hidrokrekinq prosesinin gedişinə temperaturun təsirinin tədqiqi // *Kimya problemləri*, 2015, (13) № 1, s. 108-111
  17. Muxtarova G.S. Qudronun yeni emal texnologiyasının işlənilib hazırlanması // *Neft kimyası və neft emalı prosesləri*, 2015, 17, № 2 (62), s. 128-138
  18. Mukhtarova G.S. Influence of pressure to the hydrocracking process of goudron in the presence of a modified suspended halloysite // *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 2015, № 1, v. 9, p. 51-55
  19. Muxtarova G.S., Hüseynova R.İ., İbrahimov H.C., Rüstəmov M.İ., Abbasov V M. Qudronun katalitik krekinqin ağır qazoylu və pirolizin ağır qatranı ilə birgə hidrokrekinqi // *Neft kimyası və neft emalı prosesləri* 16. № 3 (63) 2015, s. 249-253

20. Muxtarova G.S., Abbasov V.M., İbrahimov H.İ., Rüstəmov M.İ., Əliyeva S.Q., Əliyev B.M., Quliyeva E.M., Qrişina İ.F., M.A.Şaşkayeva Ağır neft qalıqlarının hidrokrekinq prosesindən dizel fraksiyasının alınması // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2015, № 12, s. 40-43
21. Muxtarova G.S., Abbasov V.M., İbrahimov H.İ., Rüstəmov M.İ. Qudronun hidrokrekinqindən alınan benzin fraksiyasının hidroadsorbsiya üsulu ilə kükürddən təmizlənməsi prosesinin tədqiqi // Kimya problemləri, 2015 (13) 4, s. 401-406
22. Muxtarova G.S., Abbasov V.M., İbrahimov H.İ., Hüseynova R.İ., Əfəndiyeva N.X. Ağır neft qalıqları qarışıqlarının hidrokrekinqindən alınan benzinin piroliz prosesində istifadəsi / Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri, Gəncə, 12-13 may, 2016, s. 7-11
23. Muxtarova G.S., Quliyev A.D., Həsənova A.B., Əfəndiyeva N.X., Qasimova Z.A., İbrahimov H.C., Abbasov V.M. Təbii seolittərkibli katalizatorun iştirakı ilə ağır neft qalıqlarının hidrokrekinqi / Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri, Gəncə, 12-13 may, 2016, s. 15-18
24. Abbasov V.M., İbrahimov H.I., Mukhtarova G.S., Abdullayev E. Acid treated halloysite clay nanotubes as catalyst support for fuel production by catalytic hydrocracking of heavy crude oil // Fuel, v.184C, 2016, p.555-558
25. Аббасов В.М., Ибрагимов Х.Дж., Мухтарова Г.С., Эфендиева Н.Х.Использование наноструктурного катализатора при гидрокрекинга гудрона //«Наноструктуры в конденсированных средах» Сборник научных статей, Минск, 2016, с. 204-210.
26. Мухтарова Г.С., Гасымова З.А., Эфендиева Н.Х., Эюбова Х.Т., Азизов А.Г., Ибрагимов Х.Д., Аббасов В.М. Гидрокрекинг гудрона с природным суспендированным катализатором / Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по Нефтехимии, 3-6 октября 2012, с. 345-346
27. Mukhtarova G.S., Kasimova Z.A., Efendiyeva N.Kh., Ibrahimov H.J., Abbasov V.M. Hydrocracking of Heavy Petroleum Residues over Suspended Natural Catalyst / 26<sup>th</sup> National Chemistry Congress, Turkey 1-6 october, 2012, p. 363
28. Mukhtarova G.S., Gasimova Z.A., Efendiyeva N.Kh., Ibrahimov H.J., Asbbasov V.M. Influence of regime parameters to the hydrocracking process of goudron in the presence of suspended nanosized catalysts /

- PPM-2013, International Porous Powder Materials, SYMPOSIUM, 3-6 September, 2013, Izmir, Turkey, p. 52
29. Mukhtarova G.S., Kasimova Z.A., Efendiyeva N.Kh., Ibrahimov H.J., Abbasov V.M. Influence of temperature to the hydrocracking process of tar in the presence of suspended nanosized catalysts / 44 World Chemistry Congress, 11-16 August, Istanbul, Turkey, 2013. p. 1396
  30. Мухтарова Г.С., Гасымова З.А., Эфендиева Н.Х., Эфендиева Т.Х., Ибрагимов Х.Д., Аббасов В.М Влияние режимных параметров на процесс гидрокрекинга гудрона с природным наноразмерном катализатором // II Российско- Азербайджанский симпозиум с между-народным участием "Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки", г.Санкт-Петербург, Россия, 17-19 сентября, 2013, с. 32.
  31. Mukhtarova G.S., Efendiyeva N.Kh., M.A. Abdullayev, Ibrahimov H.C., Abbasov V.M. Hydrocracking of goudron in the presence of a nanostructural halloysite / The 17<sup>th</sup> International Conference on Petroleum, Mineral Resources, Development, 9-11 February, 2014 Cairo, Egipt, s. 143
  32. Mukhtarova G.S., Abbasov V.M., Ibrahimov H.J., Huseynova R.I., Eyyubova Kh.T. The investigation of the hydrocracking process of tar with heavy gas oil of catalytic cracking in the presence of high-dispersed halloysite / "International Conference on Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials" (THERMAM-2014), 12-15 June 2014, Cesme-Izmir Turkey, p. 67
  33. Mukhtarova G.S., Abdullayev M.A., Babayeva F.A., Kasimova Z.A., Ibrahimov H.C., Abbasov V.M. Hydrocracking of heavy petroleum residues in the presence of a nanostructural halloysite / XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO-2014), July 13-18, 2014 Moscow, Russia, p. 1028
  34. Mukhtarova G.S., Abbasov V.M., Ibrahimov H.J., Efendiyeva T.Kh., Abdullayev M.A. Influence of temperature to the hydrocracking process of goudron in the presence of nanostructural halloysite / 5<sup>th</sup> EuCheMS Chemistry Congress, İstanbul, Turkey, 31-4 september, 2014, p. 818
  35. Аббасов В.М., Ибрагимов Х.Дж., Мухтарова Г.С., Эфендиева Н.Х., Касымова З.А., Эюбова Х.Т. Влияние температуры на процесс гидрокрекинга гудрона с суспендированным галлоизитом

- / II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» 2-5 октябрь, 2014, Самара, Россия.с. 151-152
36. Muxtarova G.S., Abbasov V.M., İbrahimov H.C., Quliyev A.D., S.M. Əyyubova, Hüseynova R.İ., Əfəndiyeva T.X. Qudronun haloizitlə hidrokrekinqindən alınan kokslaşmış katalizator hissəciklərinin fiziki-kimyəvi metodlarla tədqiqi / Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi-praktiki konfransının məruzələrinin tezisləri, Bakı, 2014, 2-3 dekabr. I cild, s. 69-70
  37. Аббасов В.М., Ибрагимов Х.Д., Мухтарова Г.С., Кольчикова И., Гусейнова Р.И., Эфендиева Т.Х. Влияние различных катализаторов на процесс гидрокрекинга гудрона / “Enerji, regional integrasiya və sosial-iqtisadi inkişaf” II Beynəlxalq Konfransı, 1-3oktyabr 2014, Bakı, Azərbaycan, s. 56
  38. Mukhtarova G.S., Abbasov V.M., İbrahİmov H.İ., Huseynova R.İ., Eyyubova Kh.T. Hydrocracking process of tar with heavy gas oil of catalytic cracking in the presence of nanostructural catalyst /International Conference on pure and applied heterocyclic chemistry, Hurgada, Egypt, 14-17 february 2015, p. 267
  39. Mukhtarova G.S., Abdullayev M.A., Ibrahimov H.C., Abbasov V.M., Rustamov M.I. Influence of temperature to the hydrocracking process of goudron in the presence of a modified halloysite / 7-ая Всероссийская Цеолитная Конференция с международным участием, «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». 16-18 июня 2015 г., г. Звенигород, с. 214-215
  40. Abbasov V.M., İbrahİmov H.İ., Huseynova R.İ., Efendiyeva N.Kh. Synthesis of nanostructured catalysts and using at refining of tar / International porous powder materials (PPM-2015), Turkey, Izmir, 15-18 september, 2015, s. 106
  41. Abbasov V.M., Ibrahimov H.J., Mukhtarova G.S., Efendiyeva N.Kh., Kasimova Z.A. Influence of pressure to the hydrocracking process of goudron in the presence of a modified suspended halloysite / XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources”, Kazan (Russia) 30 august-4 september, 2015, p. 119
  42. Muxtarova G.S., Əfəndiyeva T.X., İbrahimov H.C., Abbasov V.M., Rüstəmov M.İ. Qudronun modifikasiya edilmiş haloizitin iştirakı ilə hidrokrekinq prosesinin gedişinə temperaturun təsirinin tədqiqi / Akademik Toğrul Şahtaxtinskini 90 illik yubileyinə həsr olunmuş



- respublika elmi konfransı, Bakı 2015, c. 190
43. Muxtarova G.S., Abbasov V.M., İbrahimov H.İ., Huseynova R.İ., Efendiyeva N.Kh. Synthesis of nanostructured metal containing catalysts and their use at refining of heavy oil residues / 1<sup>st</sup> International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 27 october-1 november 2015, Sarayevu, p. 285
  44. Mukhtarova G.S., Efendiyeva N.Kh., Abbasov V.M., Ibrahimov H.I., Rustamov M.I. Investigate the hydrocracking process of tar in the presence of modified nanostructural halloysite/28<sup>th</sup> National Chemistry Congress, 15-21 august, Turkey, Mersin, 2016, p.511.
  45. Mukhtarova Gulbeniz, Abbasov Vagif Investigate the hydrocracking process of goudron in the presence of modified halloysite with Ni, Co / International Conference on Chemical Sciences, Applications. 6-9 August 2016, Alex. Egypt, p.95-96
  46. Mukhtarova G.S., Kasımova Z.A., Ibrahimov H.I., Abbasov V.M., M.I. Rustamov Influence of regime parameters to the hydrocracking process of tar in the presence of a modified halloysite / II International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, 26 -30 october 2016, Skopje, Macedonia p.104.
  47. Мухтарова Г.С., Рустамов М.И., Аббасов В.М., Ибрагимов Х.Дж., Гасымова З.А. «Способ получения светлых нефтепродуктов из тяжелых нефтяных остатков Евразийский патент № 025338

## **Гюльбеніз Сиявуш кызы Мухтарова** **Гидрокрекинг гудрона в присутствии природных** **алюмосиликатов и его модификации металлами (Ni, Co)**

Проведен процесс гидрокрекинга (ГК) гудрона в присутствии суспензированного наноразмерного каолинита (50-500 нм), наноструктурированного галлоизита и его модификации переходными металлами, а также высокодисперсного Az-4 (25-50 км) под низким (0,5-7 МПа) давлением, показана возможность получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов (СН) и углубления переработки нефти. В результате процесса ГК в присутствии каолинита в оптимальных условиях (440 °С; 0,5МПа, 2,5 % кат.) получено 54 % СН; в присутствии галлоизита (25-50мкм) (т-450°С; 0,5МПа, 2,5 % кат.) – 50 %; модифицированного металлами галлоизита (450 °С; 4,0 МПа, 2,5 % кат.) – 57 %; местного минерала Az-4 (25-50 мкм) (440 °С; 0,5 МПа, 2,5 % кат.) – 52 %; а также ГК смеси гудрона с тяжелым газойлем каталитического крекинга и тяжелой смолы пиролиза-57-60 % СН. Полученная бензиновая фракция с октановым числом 70-74, а также дизельная фракция с цетановым числом 46-50 после гидроочистки могут быть использованы в качестве компонентов моторного топлива. Состав газов, полученных в процессе ГК бензиновой фракции, делает возможным ее использование в качестве топлива на НПЗ. Остаточная фракция (> 360 °С) подвергается рециркуляции или же может быть направлена на производство битумов. Закоксованные частицы катализаторов, полученные в результате ГК гудрона, исследованы термогравиметрическим и рентгено-фазовым методами анализов, установлено, что с ростом температуры выход кокса возрастает, а с увеличением давления и количества катализатора – уменьшается. Разработана технология процесса гидроадсорбции бензиновой фракции, полученной ГК гудрона, что способствует уменьшению количества серы в составе бензина с 450 до 32-40 ppm. Проведен технико-экономический расчет процесса ГК смеси тяжелых нефтяных остатков, установлено, что себестоимость полученных целевых продуктов в сравнении с себестоимостью продуктов процесса коксования (160,98 AZN/т) уменьшается и составляет 142,52 AZN/т. Использование бензина ГК в качестве сырья процесса пиролиза способствует возрастанию производительности установки в два раза, в результате расход на тонну продукта уменьшается на 92,75 AZN, себестоимость же основных продуктов уменьшается на 131,68 AZN/т.

**Gulbeniz Siyavush gyzy Mukhtarova**  
**Hydrocracking of tar in the presence of natural aluminosilicates and their modified with metals (Ni, Co)**

**SUMMARY**

The hydrocracking (HC) of tar was investigated in the presence of suspended nanosized kaolinite (50-500 nm), nanostructural halloysite and their modified with transition metals (Ni, Co), high dispersed Az-4 (25-50  $\mu\text{m}$ ) in low pressure (0,5-7 MPa) and was shown possibility of receiving additional (extra) light oil products and the possibility of depth petroleum refining. It was obtained 54 % (by mass) light oil products from HC of tar in the presence of kaolinite (440  $^{\circ}\text{C}$ ; 0,5 MPa, 2,5 % cat.), 50 % in the presence of halloysite (450  $^{\circ}\text{C}$ ; 0,5MPa; 2,5 % cat.), 57% in the presence of modified halloysite (450  $^{\circ}\text{C}$ ; 4,0 MPa; 2,5 % kat.); 52 % in the presence of Az-4 (0,5MPa; 440  $^{\circ}\text{C}$ ; 2,5 % Az-4); 57-60 % from HC of tar in the mixture with the heavy gasoil of catalytic cracking and heavy tar of pyrolysis. The obtained gasoline fraction has octane n. 70-74, cetane of diesel fraction makes 46-50. After hydropurification they can be recommended as a component of marketable fuels. The obtained gasoline fraction can be used as a feedstock in the pyrolysis process, the composition of the obtained gas allows to use it as fuel in oil refineries. The residual fraction can be recommended for the production of bitumen, or can be added to the primary raw material for the recirculation. The coked particles of HCT catalysts were undergone to derivatographic, rentgen phase analyses. Has been identified that, with the increasing of temperature the coke formation also increases, and the increasing of pressure and catalysts concentration decreases the coke formation. The new technology of HCT gasoline hydroadsorption was developed, which allows to decrease total amount of sulfur in the gasoline from 450 ppm down to 32-40 ppm. The technical-economic exponents of HC of heavy petroleum residues mixture have been calculated and determined that the cost price of the target products obtained from the raw material HC is 142,52 man/t by decreasing in comparison with the cost (160,98 azn/t) of the products obtained in cooking process. The productivity increases 2 times by feeding of HC gasoline to the pyrolysis process as a raw material and in the result the expenses for production of 1 ton product decrease 92,75 azn/t, but the cost of the main products decreases 131,68 man/t.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
им. академика Ю.Г. Мамедалиева**

---

*на правах рукописи*

**ГЮЛЬБЕНИЗ СИЯВУШ КЫЗЫ МУХТАРОВА**

**ГИДРОКРЕКИНГ ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНЫХ  
АЛЮМОСИЛИКАТОВ И ЕГО МОДИФИКАЦИИ  
МЕТАЛЛАМИ (Ni, Co)**

Специальность: 2314.01 – Нефтехимия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук**

**Баку – 2017**