

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ АЗЕРБАЙДЖАНСКИХ
НЕФТЕЙ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ МАСЕЛ
РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

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

Отрасль науки: Технические науки

Соискатель: **Рашидова Санубар Юсиф кызы**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора наук

Баку – 2025

Диссертационная работа выполнена в лаборатории «Исследование нефтей и технологии получения масел» Института Нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской республики

Научный консультант: доктор технических наук, доцент
Гусейнова Галина Анатольевна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, доцент
Аскер-заде Саадат Мамедамин гызы

доктор технических наук, профессор
Самедов Мухтар Мамед оглы

доктор технических наук, профессор
Джавадова Хагигат Алишраф гызы

доктор технических наук, профессор
Гасанов Алекпер Агасиф оглы

Диссертационный совет ED 1.17 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе Института Нефтехимических Процессов Министерства Науки и Образования Азербайджанской республики

Председатель диссертационного совета: доктор технических наук, доцент
Мурсалов Низами Ибрагим оглы

Ученый секретарь диссертационного совета: доктор технических наук, доцент
Агамалиев Заур Забил оглы

Председатель научного семинара: доктор технических наук, профессор
Мамедова Тарана Аслан гызы

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень проработанности темы. Развитие нефтеперерабатывающей промышленности направлено на повышение эффективности использования нефти, углубление ее переработки, улучшение качества нефтепродуктов, в том числе масел различного назначения.

Основным направлением является разработка экологически безопасных технологий переработки азербайджанских нефтей, включая их тяжелые нефтяные остатки и внедрение высокоэффективных технологических процессов, обеспечивающих получение высококачественной продукции с высоким выходом.

Разработка технологий в сверхкритических условиях эффективна для решения проблемы создания безотходной технологии деасфальтенизации, деметаллизации, обессоливания, обезвоживания нефти и для очистки ее тяжелых остатков от асфальтенов и металлов с целью получения очищенных остатков (деасфальтизатов) – сырья для вторичных процессов и ценных металлов – концентрата ценных металлоорганических соединений, которые являются хорошим сырьем для синтеза катализаторов.

Остаточные масла (брайтстоки) из азербайджанских нефтей по существующей и сверхкритической технологии получают по схеме:

гудрон → деасфальтизация → селективная очистка → депарафинизация → гидроочистка.

Известно, что одним из перспективных технологических процессов в производстве масел является процесс гидрокрекинга, который помогает весьма эффективно переработать сырье и получить высококачественную продукцию без отходов. Этот процесс является радикальным для рациональной переработки (деструктивной гидрогенизации) сырья с изменением структуры молекул и получения нефтепродуктов с новыми качествами, отсутствующими у исходного сырья.¹

¹ Хавкин, В.А. Гидрогенизационные процессы переработки нефтяных остатков / В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева, П.А. Никульшин, Г.В. Битиев // Нефтепереработка и нефтехимия, - М.: - 2018. № 6, - с. 9-11.

Внедрение процесса гидрокрекинга нефти и тяжелых остатков, не имеющих квалифицированного применения, является весьма актуальной задачей. При действующей технической базе НПЗ в Баку, где имеются достаточные мощности по гидрогенизационной очистке, решение этого вопроса приобретает особое значение.

Белые масла находят широкое применение в промышленности, медицине, парфюмерии, сельском хозяйстве. Ресурсы масляных фракций, из которых в настоящее время получают белые масла, ограничены и объем их производства не удовлетворяет потребности промышленности. В этой связи перед нефтеперерабатывающей промышленностью стоит задача значительного увеличения производства белых масел (в 2-3 раза) при одновременном расширении их ассортимента. Эта задача может быть решена за счет разработки прогрессивной технологии получения белых масел и расширения ресурсов сырья, и поэтому исследования в этом направлении имеют большое народнохозяйственное значение.

С развитием техники и обострением экологических проблем ужесточились требования к качеству смазочных масел, используемых в машинах и механизмах, работающих в жестких условиях эксплуатации. Существующие процессы масляного производства не обеспечивают выработку масел, удовлетворяющих перспективным требованиям.²

В этой ситуации разработка новых экологически безопасных и энергосберегающих (гидрогенизационных, сверхкритической экстракции) технологий, обеспечивающих выработку смазочных масел широкого ассортимента, удовлетворяющих перспективным требованиям, является актуальной.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является масляное производство нефтеперерабатывающей отрасли топливно-энергетического комплекса; предметом же является разработка прогрессивных технологий, обеспечивающих

² Аббасов, В.М. Разработки базовых основ моторных масел из бакинских нефтей / В.М. Аббасов, Ф.И. Самедова, Р.З. Гасанова [и др.] // Нефтегазовые технологии и аналитика, - Москва: - 2016. № 6, - с. 69-72.

производство качественных масел на базе азербайджанских нефтей и их тяжелых фракций.

Цель работы. Создание новой экологически безопасной, малостадийной, энергосберегающей технологии очистки нефти и ее тяжелого остатка от асфальтенов, металлов, солей, воды и других примесей с использованием CO_2 в его сверхкритических параметрах, сооружение пилотной установки и выдача рекомендаций для внедрения в промышленность.

Целью настоящих исследований является также разработка технологии получения масел из нефти и тяжелого остатка смеси малопарафинистых нефтей путем использования CO_2 при его сверхкритических параметрах и гидрокрекинга (при давлении 5-6 МПа) тяжелого остатка и дистиллята дизельного масла (Д-11) из смеси малопарафинистых и парафинистых нефтей (Сангача-лы-дениз) в присутствии оксидов металлов VI и VIII групп периодической системы на окиси алюминия. Разработка технологии получения полусинтетических масел с улучшенными вязкостно-температурными свойствами, а также усовершенствование технологии получения белых масел.

Методы исследования. При выполнении работы диссертации изучение физико-химических и эксплуатационных свойств использованного сырья (нефть, мазут, дистиллят, гудрон и др.) и полученных из них продуктов осуществлено в соответствии с ГОСТ и ASTM: спектральными ИК, УФ, ЯМР, адсорбционной хроматографии, масс-спектрометрии и атомно-адсорбционному методами.

Основные положения, представляемые на защиту:

- С применением процесса сверхкритической экстракции CO_2 (СК-CO_2) разработана экологически чистая технология очистки нефти и ее тяжелых остатков от воды, солей, механических примесей, металлов, асфальтенов. Установлены оптимальные режимные параметры переработки нефти и тяжелых нефтяных остатков (мазут, гудрон) с высокими технико-экономическими показателями процесса.
- Разработана новая технология и схема очистки дистиллятных и остаточных масляных фракций, отвечающих современным

требованиям качества, на основе процесса сверхкритической флюидной экстракции с использованием двухфазной системы растворителей (СК-СО₂ и ИЖ).

- Предложена общая схема получения брайтстоков – остаточных масел из тяжелых остатков (гудрон) по классической и сверхкритическим схемам с использованием процессов деасфальтизации, селективной очистки, депарафинизации и гидроочистки.
- В ИНХП МНОАР разработаны технологии получения высококачественных белых масел с использованием селективной очистки и гидрогенизационных процессов (гидроочистка, гидрирование и гидрокрекинг), а также совмещенный процесс (депарафинизации и селективной очистки с применением единого растворителя) и олеумная доочистка.
- Исследования процесса гидрокрекинга деасфальтизатов нефти и тяжелых нефтяных остатков, выбор оптимальных условий с целью получения топлив, рабочих жидкостей и масел различного назначения.

Научная новизна. Впервые разработаны научные и практические основы технологий интенсификации масляного производства, предусматривающие создание новых прогрессивных технологий (флюид СО₂, совмещенная депарафинизация – селективная очистка, гидроочистка – гидрокрекинг), обеспечивающих производство широкого ассортимента масел перспективного качества на базе азербайджанских нефтей и их тяжелых остатков.

Изучение особенностей процесса очистки нефти и ее тяжелых остатков от асфальтенов, металлов, солей, воды и других примесей при сверхкритических параметрах СО₂ позволило на качественно новом уровне исследовать аномально высокую растворимость и эффективно использовать данные для интенсификации процесса подготовки нефти к переработке взамен процесса обезвоживания, обессоливания и очистки от механических примесей, а также для деасфальтизации и деметаллизации тяжелых нефтяных остатков.

- Используя уникальные свойства CO_2 в сверхкритическом состоянии создан новый экологически безопасный процесс очистки дистиллятных и остаточных масляных фракций, отвечающих современным требованиям качества.
- Осуществлен процесс гидрокрекинга очищенной нефти и ее остатков при давлении 4-6 МПа и температурах 400-425 °С, что создает возможность получения из них экологически безопасных топлив, масел и других нефтепродуктов.

Установлено влияние температуры и давления процесса на степень деструкции сырья, качество и ассортимент полученных масел. Отработаны режимы получения маловязких и высоковязких масел и жидкостей.

- С использованием комплекса современных физико-химических методов анализа, в том числе спектральных, впервые изучен структурно-групповой состав масляных фракций нефтей и нефтесмесей.
- Изучен химизм превращения углеводородов деасфальтизата нефтяного остатка при гидрокрекинге под давлением 5 МПа и температурах 400-450 °С. Показано, что гидрокрекинг деасфальтизата при 400 °С и 425 °С ведет к обогащению масляных фракций гидрогенизатов насыщенными (парафинонафтеновыми) углеводородами. Изменяется структурно-групповой состав углеводородов: в масляных фракциях повышается количество конденсированной ароматики, связанное с превращением смолистых веществ.
- В изученных условиях гидрокрекинга гидрированию и расщеплению, наряду со смолистыми веществами, подвергаются и конденсированные ароматические и гибридные углеводороды сырья, превращаясь в низкомолекулярные углеводороды.
- Проведен гидрокрекинг и изокрекинг деасфальтизата и его рафинатов с использованием промышленных катализаторов.
- Показана возможность получения остаточных масел по сверхкритической технологии из тяжелых остатков по схе-

ме:

СКЭ → деасфальтизация → селективная очистка → депарафинизация → гидрирование.

Научно обоснована и экспериментально доказана возможность использования масляных фракций исследованных азербайджанских нефтей в качестве сырья для получения белого масла:

- Впервые из масляных фракций Балаханской тяжелой и Нафталанской нефтей по технологии Ярославского НПЗ получено белое масло, отвечающее всем требованиям стандарта на медицинское вазелиновое масло;
- разработана технология получения белого масла из азербайджанских нефтей сочетанием высокоэффективных технологических процессов – селективной очистки, совмещенной очистки, разработанной в ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджанской республики (МНО АР), гидрогенизационных процессов (гидродочистка, гидрирование, гидрокрекинг) и олеумной доочистки;
- изучено влияние отдельных процессов на качество и структурно-групповой состав промежуточных продуктов и готовых масел;
- получены экспериментально обоснованные данные и сделаны соответствующие научные выводы по подбору сырья и способа его очистки для получения белого масла типа медицинского вазелинового;
- научно обоснована и экспериментально доказана возможность сокращения отходов при производстве белого масла.

Практическая ценность. Применение сверхкритической экстракции с участием CO_2 обеспечивает высокую степень очистки нефтяных остатков от асфальтенов и металлов, повышает выход деасфальтированного продукта – сырья для последующих вторичных процессов с целью получения топлив, базовых масел и других нефтепродуктов. Сверхкритический процесс экстракции применен также для подготовки нефти к перегонке и апробирован взамен существующей технологии электроочистки

нефти (ЭЛОУ АВТ) от воды, солей и механических примесей перед атмосферно-вакуумной перегонкой.

Предварительные подсчеты показали, что энергетические потребности процесса экстракции нефти и ее тяжелых остатков при сверхкритических параметрах CO₂ значительно меньше, чем в известных процессах.

Сравнительные технологические и экономические показатели процесса сверхкритической экстракции при переработке 6 млн. т нефти может составить до 2,3 млн. манатов в год.

Научные и технологические разработки положены в основу рекомендаций по получению белого масла из масляных фракций азербайджанских нефтей.

Разработаны различные варианты получения белого масла сочетанием процессов селективной и совмещенной очисток ступенчатого гидрирования и олеумной очистки. При этом можно увеличить выход целевого продукта, резко сократить расход реагентов и трудноутилизируемых отходов, загрязняющих окружающую среду.

Экономический эффект получения остаточного масла (брайт-стока) (при переработке 89419 т гудрона для производства 50 тыс. т масел) по предлагаемой технологии составляет 7138 тыс. манатов в год.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 63 работы, в том числе 1 монография, 27 статей в ведущих зарубежных и республиканских научных и отраслевых изданиях, 32 тезиса, 1 авторское свидетельство, 2 патента Азербайджана.

Апробация работы. Разделы работы докладывались и обсуждались на: II республиканской конференции, посвященной 25-летию Института химии присадок (Баку, 1990); IV научно-технической конференции молодых ученых и специалистов, посвященной памяти Ю.Г. Мамедалиева (Баку, 1992); I Бакинской Международной конференции по нефтехимии (Баку, 1994); II Бакинской Международной нефтехимической конференции, посвященной памяти академика Ю.Г. Мамедалиева (Баку, 1996); Fourth Baku International Congress (Baku, 1997); III Международной конференции (Томск, 1997); III, IV, V, VIII, IX Бакинских

Международных Мамедалиевских нефтехимических конференциях (Баку, 1998, 2000, 2002, 2012, 2016); VI и XII Международных конференциях «Химия нефти и газа», Томск, 2006; VII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященной 80-летию Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана (Баку, 2009); VII Научно-практической конференции с международным участием (Листвянка, 2011); Научно-республиканской конференции, посвященной 100-летию академика А.М. Кулиева (Баку, 2012); I *Beynəlxalq Kimya və kimya mühəndisliyi konfransı* (Баки, 2013); Республиканской научно-практической конференции, посвященной 100-летию академика С.Д. Мехтиева (Баку, 2014); Республиканской конференции, посвященной 50-летию Института химии присадок имени академика А.М. Кулиева (Баку, 2015); Республиканской научной конференции, посвященной 80-летию Института каталитической неорганической химии имени академика М. Нагиева (Баку, 2016); Международной научно-технической конференции, посвященной 100-летнему юбилею академика Б.К. Зейналова (Баку, 2017); Научно-технической республиканской конференции, посвященной 90-летнему юбилею профессора С.А. Султанова (Баку, 2017); Международной научной конференции (Гянджа, 2018); Международная конференция, посвященная 110-летию академика М. Нагиева (Баку, 2018); Международной научной конференции, посвященной 90-летию Института нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева (Баку, 2019); Международной Научно-практической конференции «Science and technology research» (Петрозаводск, 2022); XII Международная научная конференция «Химия нефти и газа» (Томск, 2022); Международной конференции, посвященной 95-летнему юбилею академика А.Х. Мирзаджанзаде (Уфа, 2023); XIII Международная конференция «Химия нефти и газа» (Томск, 2024).

Место проведения диссертационной работы. Диссертационная работа выполнена в Институте нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева (ИНХП МНО АР) в соответствии с рабочими программами 3/86, 6/91, 6/96, 3/2001,

3/2004, 3/2006, 2/2013 (№ гос. регистрации 01880011926, 0194Az00145, 0101Az00089, 0104Az00006, 0106Az00014, 0113Az2037).

Личное участие автора. Автором определены основная цель исследований, направления и задачи для ее выполнения, проведена систематизация, обработка и обсуждение полученных результатов. Автор также принимал непосредственное участие в постановке и проведении лабораторных, пилотных и опытно-промышленных испытаний.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 383 страницах, состоит из введения, 7 глав, включающих 157 таблиц, 30 рисунков, 7 графиков, выводов, списка литературы, состоящего из 414 наименования. Исключая рисунки, графики, таблицы, список использованной литературы и приложения диссертационная работа состоит из 345385 знаков (введение – 15772, первая глава – 98115, вторая глава – 13556, третья глава – 59775, четвертая глава – 19276, пятая глава – 38971, шестая глава – 30679, седьмая глава – 61996, выводы – 7245 знаков).

Во введении обоснованы актуальность темы, цель и задачи диссертационной работы, научная новизна и практическая ценность результатов, полученных в процессе работы. Кратко охарактеризованы результаты исследований, представленные в I–VII главах.

В первой главе представлен обзор научной и патентной литературы, отражающей современное состояние производства масел и способов переработки нефтей и их остаточных фракций в Азербайджане и в передовых зарубежных странах. На основании анализа представленных литературных данных обозначены цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описана методика проведения экспериментов, представлены характеристика и методы анализа нефтей, остаточных фракций и масел. Приведено описание схем установок, применявшихся в ходе лабораторных, пилотных и опытно-промышленных испытаний.

В третьей главе диссертации приведены результаты иссле-

дований, посвященных разработке экологически безопасной сверхкритической технологии переработки азербайджанских нефтей и их тяжелых остатков с целью обезвоживания, обессоливания, деасфальтизации, деметаллизации.

В четвертой главе приведены результаты получения высококачественных безотходных продуктов гидрокрекинга нефти и ее остатков, очищенных в процессе сверхкритической экстракции, рекомендации по новой схеме переработки, дана оценка экономических показателей производства масел.

Пятая глава диссертации посвящена теме расширения ресурсов сырья для получения остаточных масел – брайтстоков. Также показана возможность улучшения качества нефтяных базовых масел компаундированием с различными синтетическими маслами.

В шестой главе рассмотрены варианты расширения ресурсов и подбор сырья для получения белых масел из азербайджанских нефтей. Приведены результаты исследований, посвященных усовершенствованию технологии производства белого масла.

В седьмой главе представлены результаты исследования процесса гидрокрекинга дистиллята Д-11 под давлением 4-5 МПа и деасфальтизатов смеси малопарафинистых и парафинистых нефтей под давлением 5-10 МПа при температурах 400-450 °С с целью получения масел различного назначения. Проведен также гидрокрекинг и изокрекинг деасфальтизата и его рафинатов смеси малопарафинистых нефтей с использованием промышленных катализаторов.

Диссертация завершается выводами по проделанной работе, в которых представлены основные результаты исследований, и списком использованной литературы. Также представлены документы, подтверждающие результаты проведенных промышленных испытаний по данной работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Обезвоживание, обессоливание, деасфальтизация и деметаллизация нефтей и их остатков с применением процесса сверхкритической экстракции

Известно, что нефть, выходящая на поверхность земли, несет с собой попутный газ, песок, ил, соли и воду в виде насыщенного раствора хлоридов. Содержание воды в нефтях, транспортируемых по магистральным трубопроводам, составляет до 1 %, а в поступающих на нефтеперерабатывающие заводы должно быть не более 0,3 %.

Содержание солей в нефтях, поступающих на НПЗ, должно быть не более 50 мг/л, на переработку же должны поступать нефти, в которых содержание солей не превышает 5 мг/л.

При дистилляции нефти под атмосферным давлением соли, скапливаясь в мазуте, ухудшают качество его и полученного из него гудрона.

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности на установках АВТ используются секции электродегидратора для очистки нефти от воды, солей и механических примесей, что требует больших энергозатрат.

В результате техногенной деятельности человека в атмосферу выбрасываются большие количества газов (CO_2 , CH_4 и др.), создающих тепловой эффект, глобальное потепление и связанные с ним изменения климата представляют серьезную угрозу для всего человечества. Чрезмерное повышение температуры приводит к ускорению ряда нежелательных процессов в атмосфере и на Земле.

Согласно протоколу ООН «Об изменении климата», который призывает страны мира сократить выбросы парниковых газов в атмосферу, поскольку углекислый газ и метан оказывают большое влияние на ускорение глобального потепления, решение о постепенном сокращении их выбросов в атмосферу нашло свое отражение на Международном форуме COP-29.

На Международном форуме COP-29, который прошел в Азербайджане в ноябре 2024 года, эта проблема стала предме-

том обсуждения мировых научных обществ.

В ИНХП МНОАР разработана и запатентована экологически безопасная, энергосберегающая разработка исследований в направлении обезвоживания и обессоливания нефтей с использованием CO_2 в качестве растворителя для подготовки к переработке нефти. Для производства CO_2 использованы утилизированные газы с установок каталитического крекинга Г-43-107М (регенератор 202) и печи ЭЛОУ АВТ-6 Нефтеперерабатывающего завода имени Гейдара Алиева.

На рисунке 1 представлен альтернативный вариант технологии очистки нефти от воды, солей и механических примесей в электродегидраторах ЭЛОУ вместе с устройством АВТ.

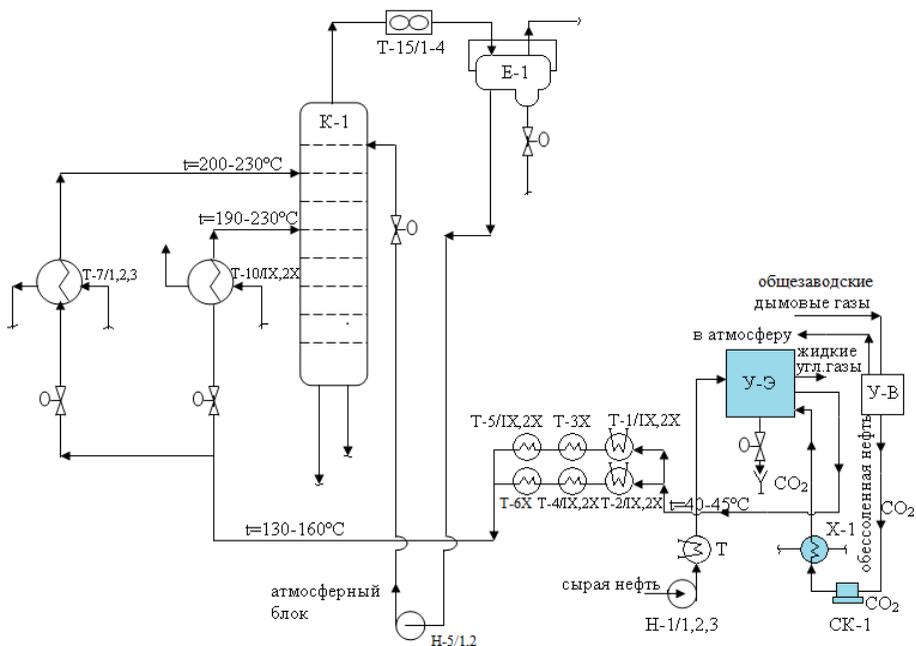


Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема новой альтернативной технологии подготовки нефти к переработке на установках ЭЛОУ АВТ НПЗ. К-1 – первичный эвапоратор (отпарная колонна); Т-1÷Т-10 – теплообменники; Т-15/1,-4 – воздушные конденсаторы-холодильники; Е-1 – емкость колонны К-1; Н-5/1,2 – насосы, подающие орошение от Е-1 в К-1; Н-1/1, 2, 3 – насосы; У-Э – узел экстракции; У-В – узел выделения CO_2 из обще- заводских дымовых газов; СК-1 – компрессор CO_2 ; Х-1 – холодильник.

Схема установки АВТ с предложенным узлом экстракции взамен ЭЛОУ дана на рисунке 1. CO_2 выделяется из общезаводских дымовых газов. Для выделения CO_2 дымовые газы с установки каталитического крекинга Г-43-107 М подаются в нижнюю часть абсорбера. В верхнюю часть абсорбера подается вода для выделения CO_2 из смеси газов.

При содержании CO_2 в количестве 25-30 % в смеси дымовых газов абсорбцию проводят при давлении 1,6-3,0 МПа. Из верхней части абсорбера выделяется смесь газов N_2 , O_2 , CO , SO_2 , NO_x . С нижней части абсорбера CO_2 с водой поступает на водяную турбину, где давление снижается и смесь поступает в сепаратор, где происходит отделение CO_2 от воды.

С низа сепаратора вода с остатками CO_2 поступает в десорбер, куда подается воздух. С верха десорбера воздух с CO_2 выбрасывается в атмосферу, а вода поступает в абсорбер. CO_2 из сепаратора в объеме 90-93 %, подается на компрессор СК-1 и далее в узел экстракции.

В компрессоре СК-1 CO_2 сжимается до сверхкритического давления ($> 7,35$ МПа), охлаждается в холодильнике Х-1 до температуры 40-45 °С и поступает в низ экстракционной колонны ЭК-1.

Нефть насосом Н-1/1, 2, 3 подается в теплообменник Т, где нагревается до температуры 50 °С и подается в верхнюю часть экстракционной колонны (ЭК-1). При сверхкритических условиях (температуре > 31 °С и давлении $> 7,35$ МПа) в экстракционной колонне проводится процесс экстракции нежелательных компонентов нефти с помощью CO_2 .

В сепараторах С-1 и С-2 при давлении 4-5 МПа углеводороды C_1 - C_5 и CO_2 находится в газовом состоянии. С верха сепаратора С-1 CO_2 поступает в линию выхода CO_2 из сепаратора 3 и вместе с выделенным CO_2 из газов каталитического крекинга поступает на компрессор СК-1. Под высоким давлением углеводороды C_1 - C_5 в жидком состоянии выходят с низа сепаратора С-2.

Обезвоженная, обессоленная и очищенная от механических примесей нефть с низа сепаратора С-1 двумя потоками подается для нагрева в теплообменники: $T_{\text{поток}} / T-1/1x, 2x, T-3x, T-5/1x, 2x$

и II поток – Т-2/1х, 2х, Т-4/1х, 2х, Т-6х, где нагревается до 130-160 °С за счет проходящих горячих потоков – нефтяных фракций с установки АВТ-6. После нагрева в теплообменниках два потока очищенной нефти смешиваются, далее опять разделяются на два потока, проходят через теплообменники Т-10/1х, 2х и Т-7/1,2,3, где соответственно нагреваются до 190-230 °С и подаются в атмосферную колонну К-1.

Технологические параметры процесса подготовки нефти к переработке на установках ЭЛОУ АВТ с применением сверхкритического CO₂ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Технологические параметры процесса подготовки нефти с применением СК-CO₂

Параметры	Показатели
Температура в ЭК-1, °С	40-45
Давление в ЭК-1, МПа	7,4-7,8
Давление в сепараторе С-1, МПа	4-5
Соотношение CO ₂ : нефть	1 : 1
Продолжительность экстракции, час	4
Продолжительность отстоя, час	4
Давление в абсорбере (блок В-1), МПа	1,6-3,0
Выход CO ₂ после отделения воды, % масс. (блок В-1)	75

Характеристика смесей (образец I-III) нефтей Нефт Дашлары, Ширван и Сураханы, перерабатываемых на Нефтеперерабатывающем заводе имени Гейдара Алиева до и после обработки СК-CO₂ представлены в таблице 2.

Также обработке СК-CO₂ подвергались смеси малопарафинистых нефтей и нефтей месторождений Азери, VII горизонта Булла-дениз, скважины 55 Западного Абшерона.

Как видно из полученных данных, в результате осуществления процесса с применением СК-CO₂, кроме уменьшения содержания асфальтенов снижается также содержание механических примесей, золы, смол, а воды и хлористых солей (NaCl) до их полного отсутствия.

Схема лабораторной установки деасфальтизации нефти и ее тяжелых остатков с применением CO₂ в условиях его сверхкритических параметров приведена на рисунке 2.

Таблица 2

Характеристика сырья и продуктов экстракции

Показатели	Образцы нефти					
	I		II		III	
	исход- ная	после экс- трак- ции	исход- ная	после экс- трак- ции	исход- ная	после экс- трак- ции
Плотность при 20 °С, кг/м ³	887,6	886,8	891,7	890,8	886,5	885,7
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	49,28	49,08	54,68	54,50	51,65	51,50
Температура застывания, °С	-22	-23	-14	-14	-11	-10
Содержание, % масс.:						
смола	6,74	6,28	9,22	8,03	10,2	8,55
асфальтенов	0,30	0,05	0,43	0,10	0,40	0,12
парафина	4,29	3,57	4,33	4,55	4,20	4,19
мех. примесей	0,0704	0,0169	0,0548	0,0112	0,0348	0,0102
зола	0,036	0,030	0,027	0,024	0,026	0,020
воды	0,5	отс.	0,3	отс.	0,2	отс.
хлористых солей мгNaCl/1 дм ³ на нефть	50,4	отс.	40,5	отс.	54,9	отс.
нефтяных кислот	0,9796	0,6444	0,7500	0,6106	0,5210	0,3724
Кислотное число, мг КОН/г	0,9880	0,8105	0,9080	0,7819	0,5850	0,4551

В экстрактор (2) подают диоксид углерода и экстракцию осуществляют в условиях сверхкритических параметров диоксида углерода (при температуре 40 °С и давлении 7,5-7,8 МПа) при массовом соотношении сырье : CO₂ = 1 : 1.

При заданных сверхкритических параметрах в течение 4 часов осуществляется циркуляция CO₂ по схеме: экстрактор → сепаратор → компрессор → экстрактор. Затем циркуляция CO₂ прекращается и начинается осаждение асфальтенов из раствора в течение 4 ч. При критических параметрах CO₂ раствор деасфальтированного продукта из экстрактора спускается в сепаратор, где освобождается от CO₂ и подается в емкость деасфальтенезированного продукта.

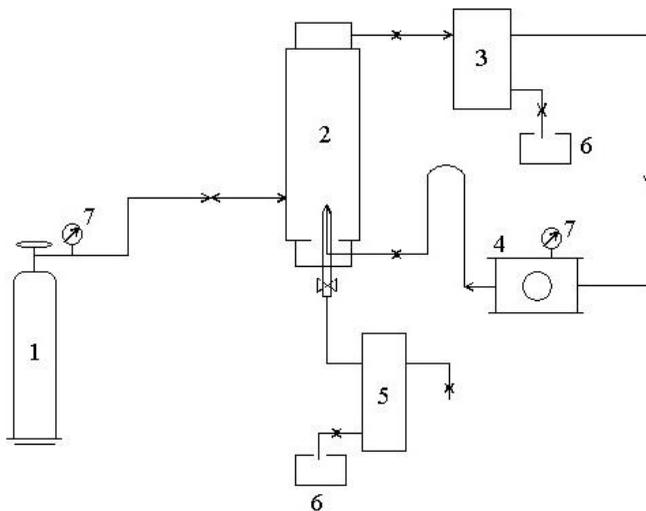


Рисунок 2. Схема лабораторной установки по деасфальтизации нефти и ее тяжелых остатков с участием CO₂ в условиях его сверхкритических параметров: 1 – баллон с CO₂; 2 – экстрактор; 3 – газовый фильтр; 4 – компрессор; 5 – сепаратор; 6 – емкости для продуктов; 7 – манометры

В таблице 3 приведена характеристика нефти и ее тяжелых остатков до и после деасфальтизации с использованием CO₂ в сверхкритических условиях, а также выход асфальтенов до и после экстракции по предложенному и известному способам. Количество осажденных асфальтенов в нефти, мазуте и гудроне по предложенному методу составляет 1,5; 1,8 и 1,47 % считая на нефть, соответственно, что больше, чем при выделении известным методом по ГОСТ 11851-85.

В результате деасфальтизации происходит также деметаллизация исходного сырья, о чем свидетельствуют данные микроэлементного состава нефти, мазута и гудрона, а также асфальтенов, выделенных из них (таблицы 3, 4).

Используя уникальные свойства CO₂ в сверхкритическом состоянии, в ИНХП МНОАР создан и запатентован препаративный метод определения асфальтенов в нефти и ее тяжелых нефтяных остатках.

Таблица 3

Результаты деасфальтизации нефти и ее тяжелых остатков с использованием CO₂ при его сверхкритических параметрах

Наименование		Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость, мм ² /с при 50 °С	Температура, °С		Кокоеумость, %	Выход асфальтенов в % масс. по способу			
				застывания	вспышки		Предложенному		Известному	
							до	После	до	После
							Экстракции		экстракции	
Нефть	исходная	865,9	7,11	-10	5	1,91	-		-	
	то же после деасфальтизации	859,0	6,33	-10	5	0,88	1,50	1,07	0,87	0,58
Мазут ^{*)}	исходный	909,5	43,22	+8	146	3,51	-	-	-	
	то же разбавленный в н-гептане	783,0	1,82	-	-	-	-		-	
	то же после деасфальтизации	907,4	42,0	+6	148	3,30	3,10	2,57	1,0	0,79
Гудрон ^{*)}	исходный	947,3	181,1 ^{**)}	49	280	4,67	-		-	
	то же разбавленный в н-гептане	787,0	4,19	-	-	-	-		-	
	то же после деасфальтизации	940,3	105,6 ^{**)}	48	280	4,10	4,50	3,96	1,46	0,89

*) Выходы мазута и гудрона соответственно 60,2 и 30,4 % на нефть.

***) При 100 °С

Разработанный новый метод по сравнению с известными позволяет количество навески испытуемого продукта повысить от 5-10 до 100 г, сократить количество растворителя на его разбавление от 40 до 1-2-кратного, улучшить четкость осаждения асфальтенов, сократить длительность анализа.

Предложенный метод может быть использован для совершенствования существующего стандарта – ГОСТ 11858-85 и применения его не только для количественного определения асфальтенов в нефти и нефтепродуктах, но и выделения в достаточном количестве для исследования их состава и свойств.

Таблица 4

Микроэлементный состав сырья и асфальтита, ppm

Наименование	Исходная нефть	Асфальтит, выделенный из нефти	Исходный мазут	Асфальтит, выделенный из мазута	Исходный гудрон	Асфальтит, выделенный из гудрона
Al	56,84	78,6	63,6	94,0	70,52	110,0
Ba	2,3	4,96	5,5	9,0	8,77	13,3
Cd	0,19	0,63	0,3	0,64	0,42	0,65
Cr	20,39	25,09	22,7	57,1	25,0	89,2
Cu	11,79	19,2	12,2	21,6	12,74	24,0
Fe	8,50	243,6	90,7	473,6	181,08	703,7
K	44,8	52,2	48,0	89,9	54,08	125,6
Mg	0,1	201,0	0,06	206,5	-	214,8
Mn	2,82	4,4	2,95	13,35	3,28	22,3
Na	335,6	890,2	220	864,9	120,6	839,6
Ni	10,66	24,4	14,3	80,2	18,0	136,16
Pt	-	-	-	Следы	-	Следы
Pb	1,61	<8,0	2,09	6,6	2,99	5,22
Sn	-	<4,89	-	<4,0	-	Следы
V	0,22	0,39	0,4	1,28	0,63	2,17
Zn	3,7	5,6	20,5	26,5	37,47	46,71
Se	-	8,57	-	3,5	-	-
Co	1,2	1,29	-	-	-	-
Sb	-	-	-	Следы	-	Следы
Au	-	-	-	Следы	-	Следы
As	-	-	-	1,11	-	2,89
Hg	-	-	-	9,67	-	10,96

Выделение асфальтенов из нефти происходит только с помощью CO₂ – вследствие влияния дисперсионных сил, низкомоле-

кулярные фракции нефти действуют как промежуточный растворитель, повышающий растворимость высококипящих и смолистых веществ в CO_2 .

Изучена оптимизация процесса, а именно влияние степени разбавления сырья углеводородным растворителем, давления и температуры на результаты очистки смеси малопарафинистых нефтей и ее тяжелого остатка.

В результате исследований были установлены следующие оптимальные параметры процесса: $T - 56-80\text{ }^\circ\text{C}$; $P - 7,3-8,0\text{ МПа}$; отношение углеводородного растворителя к сырью (масс.) $0,7 : 1$; соотношение СК- CO_2 : сырье $1 : 1$. Время пребывания смеси в экстракторе и осаждения асфальтенов, микроэлементов, воды, солей и механических примесей 4 часа.

Применение в процессе экстракции СК- CO_2 соразтворителей н-гептана, толуола, ацетона и их смесей с этиловым спиртом повышает эффективность процесса. Предлагаемый метод с использованием соразтворителей обеспечивает лучшую осаждаемость асфальтенов и металлов из нефти и гудрона, при этом повышая качество деасфальтенизуемого продукта.

Использование двухфазной системы СК- CO_2 + ИЖ (ионная жидкость-морфолин формиат) позволяет снизить количество селективного растворителя ИЖ от $1:3$ до $1 : 0,5 \div 1$, не влияя на качества рафината. Использование двухфазного растворителя позволило снизить температуру процесса от 80 до $31\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительность контакта до 2-х часов.

Селективная очистка вязкого дистиллята смесью СК- CO_2 с соразтворителями N-метилпирролидон (НМП) + морфолин формиат (МФ) при соотношении дистиллят : растворитель $1 : 0,5 : 0,5$ соответственно позволяет при меньшей кратности растворителей улучшить четкость разделения и качество рафината, уменьшить выход экстракта.

Процесс деасфальтенизации гудрона при сверхкритических параметрах CO_2 проводили согласно технологической схеме (рисунок 3).

Применение двухфазного растворителя способствует осаждению тяжелой ароматики вместе со смолами и асфальтенами, т.е.

ионная жидкость легко растворяет моноядерные ароматические углеводороды и осаждает конденсированные тяжелые ароматические углеводороды. Ионная жидкость – морфолин формиат остается в растворе деасфальтенизата и отдувается из него в токе углекислоты при 120 °С. Очистка ИЖ от ароматических соединений проводится разложением комплекса водой при 80 °С.

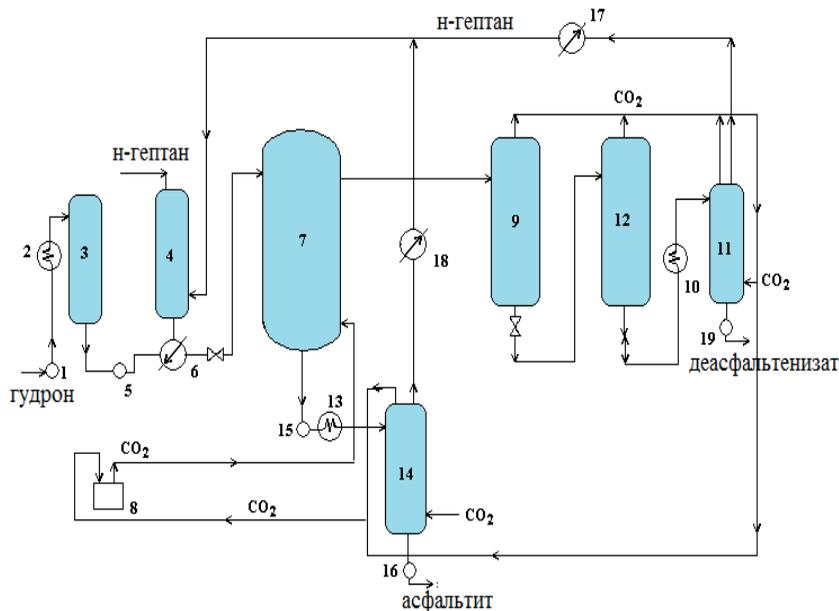


Рисунок 3. Принципиальная схема процесса деасфальтизации гудрона при сверхкритических параметрах CO_2 . 1, 5, 15, 16, 19 – насосы; 2, 10, 13 – нагреватели; 3, 4 – приемники; 6 – смеситель; 7 – экстрактор; 8 – компрессор; 9 – сепаратор; 11, 14 – испарители; 12 – газовый фильтр; 17, 18 – конденсатор-холодильник

На ИК-спектрах (рисунок 4) асфальтенов, выделенных из деасфальтенизата с применением двухфазного растворителя $\text{СК-CO}_2 + \text{ИЖ}$, полосы 1377 и 1731 см^{-1} проявляются с меньшей интенсивностью, чем в асфальтенах, выделенных из исходного гудрона, а полосы 907 , 1039 , 1072 , 1269 и 1599 см^{-1} исчезают.

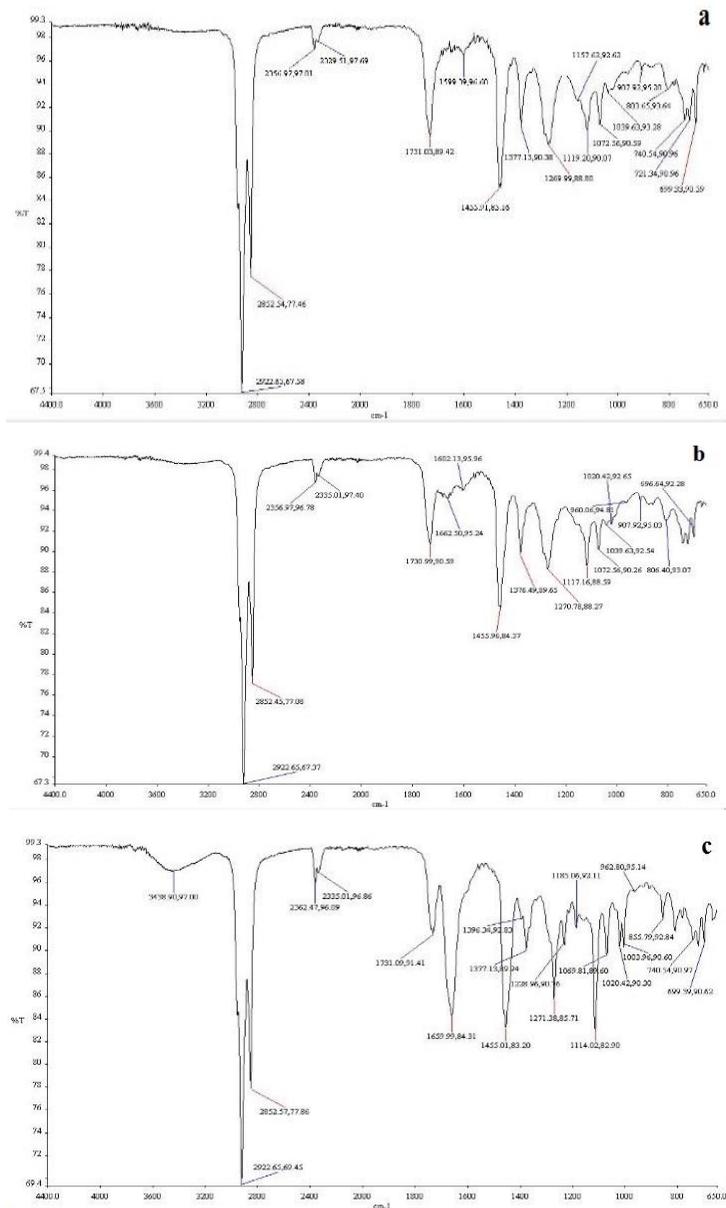


Рисунок 4. Спектры асфальтенов: а - из сырья – гудрона; б – от СК экстракции из гудрона с использованием СК-СО₂; в – от СК экстракции из гудрона с использованием двухфазного растворителя СК-СО₂ + ИЖ

Это дает основание утверждать, что деасфальтизация с использованием двухфазного растворителя СК-СО₂ + ИЖ позволяет извлечь полностью или частично алифатические, циклические или ароматические соединения с С=О и/или С-О-С группами.

Анализ данных таблицы 5 показывает, что при СК экстракции с применением двухфазного растворителя СК-СО₂ + ИЖ в присутствии н-гептана при равных соотношениях сырье : СК-СО₂ 1 : 1 плотность деасфальтенизата уменьшается с 945,2 до 911,4 кг/м³.

Таблица 5

Характеристика сырья и продуктов его обработки

Показатели	Гудрон	СК-СО ₂	СК-СО ₂ +ИЖ ^{*)}
Соотношение сырья к растворителю (н-гептану)	-	1 : 1,3	1 : 1,3
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	187,0	115,6	131,6
Плотность при 20 °С, кг/м ³	955,9	945,2	911,4
Температура, °С:			
Вспышки	278	277	276
Застывания	+40	+16	+23
Выход, % масс.:			
Деасфальтенизата	-	96,0	95,8
Асфальтита	-	4,0	4,2
Содержание, % масс.:			
Парафинонафтоновые	33,75	38,25	34,74
Ароматические			
легкие I	14,37	22,20	13,82
средние II	21,45	16,08	17,24
тяжелые III	16,86	12,21 11,26	25,58 7,79
Смолы	13,57		
ИЖ	-	-	0,83
Асфальтены	0,29	0,28	0,35

*) ИЖ – 15 % масс.

***) осаждаются вместе с асфальтенами

Температура застывания повышается с +16 до +23 °С, что согласно исследованиям связано с растворением высокомолеку-

лярных твердых углеводородов, адсорбированных на поверхности смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) в растворителе, содержащем ИЖ; одновременно улучшается четкость осаждения САВ.

Деасфальтизация гудрона СК-СО₂ и СК-СО₂ + н-гептан + ИЖ приводит к снижению содержания металлов в деасфальтизате, причем в большей степени – после обработки гудрона смесью СК-СО₂ + н-гептан + ИЖ.

В процессе деасфальтизации с применением двухфазного растворителя обеспечивается более высокая скорость и полнота деасфальтизации сырья и получения деасфальтизата с оптимальным компонентным составом и низкой плотностью, а также с пониженным содержанием в нем металлов.

Хотя при применении двухфазного растворителя количество выделенного асфальтита лишь на 0,2 % больше (4,2 против 4,0 %), чем в случае однофазного, но в эту малую долю входит часть смол (их содержание снижается с 11,26 до 7,79 %), которые являются наиболее нежелательными компонентами гудрона.

Впервые на основе процесса сверхкритической флюидной экстракции с использованием двухфазной системы растворителей (СК-СО₂ и ИЖ) для очистки дистиллятных и остаточных масляных фракций создана новая экологически чистая технология, обеспечивающая наибольший выход масляных фракций, отвечающих современным требованиям качества. Общая схема получения масел из нефти представлена на рисунке 5.

Сверхкритическая очистка гудрона и его деасфальтизата в присутствии СО₂ или двухфазным растворителем (СК-СО₂ + растворитель) приводит к получению остаточных масел по схеме:

гудрон $\xrightarrow{СК-СО_2}$ деасфальтизация $\xrightarrow{СК-СО_2}$ очистка в 1 или 2 ступени \rightarrow депарафинизация \rightarrow гидрирование.

Из гидрированных рафинатов получены масла, удовлетворяющие требованиям ГОСТ 6411-76 на масло цилиндрическое тяжелое – 52, ISO 6480-2019 на масло П-28 и ТУ 38101312-78 – на масло П-40 – брайтстоки, по ТУ 38101361-73 получают легкие масла вапор 30.

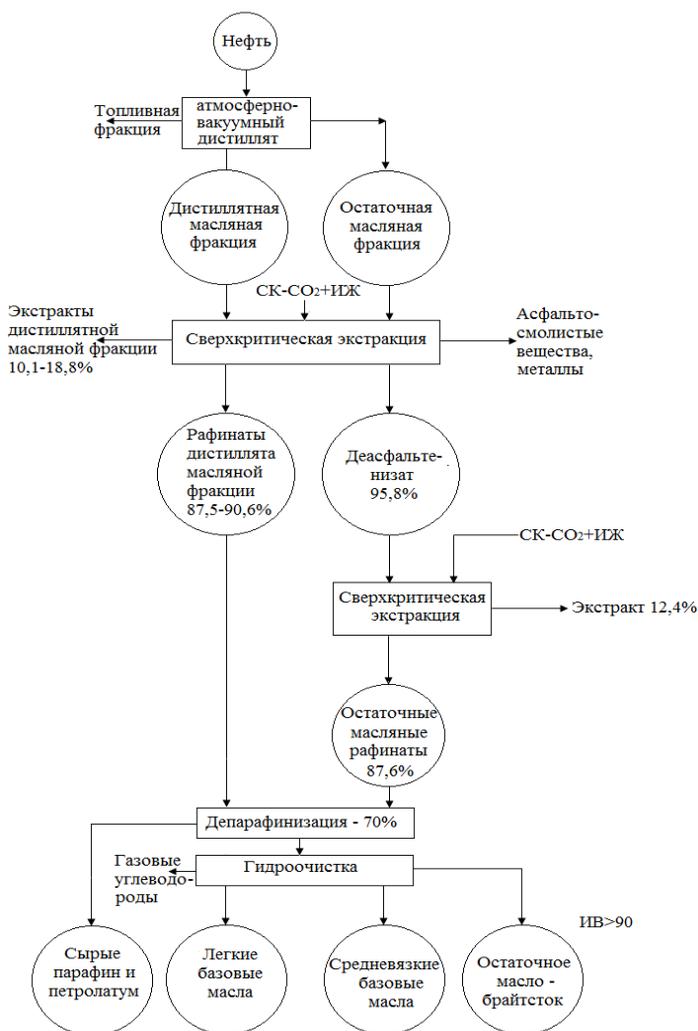


Рисунок 5. Общая схема получения масел из нефти по новой технологии

2. Гидрокрекинг продукта сверхкритической экстракции

С целью создания новой схемы переработки изучен гидрокрекинг деасфальтизированной нефти и ее тяжелых остатков. Целью создания новой схемы переработки в присутствии эколого-

гически безопасных процессов является обеспечение получения экологически безопасных топлив и масел.

Изучение применения сверхкритической экстракции нефти с целью влияния ее на гидрокрекинг сначала проведен прямой гидрокрекинг нефти.

Гидрокрекинг смеси малопарафинистых нефтей проведен при температурах 380-425 °С, давлении 3-5 МПа, объемной скорости подачи сырья $V = 0,3-1,0 \text{ ч}^{-1}$, потоке водорода 1000 л/л сырья с использованием промышленного катализатора Al-Ni-Mo.

Гидрокрекинг при 380 °С и давлении 5 МПа при уменьшении объемной скорости V от 1,0 до 0,3 ч^{-1} приводит к снижению кинематической вязкости при 50 °С от 7,11 $\text{мм}^2/\text{с}$ до 5,13 $\text{мм}^2/\text{с}$, плотности от 865 $\text{кг}/\text{м}^3$ до 856,1 $\text{кг}/\text{м}^3$ и повышению индекса вязкости гидрогенизатов от 103 до 121.

При температуре 400 °С и давлениях 3-5 МПа вязкость при 50 °С уменьшается до 3,28 $\text{мм}^2/\text{с}$, плотность при 20 °С до 845,7 $\text{кг}/\text{м}^3$, температура застывания снижается от минус 10 °С до минус 16 °С. При повышении температуры процесса до 425 °С происходит дальнейшее снижение вязкости при 50 °С до 1,82 $\text{мм}^2/\text{с}$, плотности при 20 °С до 826,8 $\text{кг}/\text{м}^3$, температура застывания снижается от минус 16 °С до минус 18 °С. Установлено, что при температурах 400-425 °С улучшается качество гидрогенизатов за счет изменения состава сырья. При температуре 425 °С наряду с гидрированием происходит изомеризация.

Сверхкритическая очистка нефти и ее тяжелых остатков проводилась на пилотной установке института при температуре 40-55 °С и давлении 7,4-8,0 МПа. В отличие от нефти мазут и гудрон растворялись с н-гептаном в соотношении 1 : 1 с целью уменьшения вязкости сырья и улучшения возможности осаждения асфальто-смолистых веществ.

После деасфальтизации нефти и мазута снижаются кинематическая вязкость при 50 °С от 7,11-43,22 до 6,33-42,0 $\text{мм}^2/\text{с}$, плотность при 20 °С от 865,9-909,5 $\text{кг}/\text{м}^3$ до 859,0-907,4 $\text{кг}/\text{м}^3$, коксусность от 1,91-3,51 до 0,88-3,30 % масс.

Кинематическая вязкость при 100 °С гудрона I и II после деасфальтизации от 181,11-223,36 $\text{мм}^2/\text{с}$ уменьшается до 105,64-

116,52 мм²/с, плотность при 20 °С снижается от 947,7-961,6 кг/м³ до 940,3-954,2 кг/м³. Выход асфальтенов после процесса увеличился от 0,725-1,10 % масс. до 1,5-4,5 % масс.

Деасфальтизованная нефть, мазут и гудроны из смеси малопарафинистых нефтей подвергли гидрокрекингу при температурах 400-425 °С, давлении 5-6 МПа, объемной скорости подачи сырья V – 0,5 ч⁻¹, потоке водорода 1000 л/л сырья с использованием промышленных катализаторов Al-Ni-Mo и Al-Co-Mo.

Проведение гидрокрекинга деасфальтированной нефти (таблица 6) в отличие от исходной нефти при одних и тех же условиях позволяет улучшать качества гидрогенизатов (рисунок 6). Так как кинематическая вязкость при 50 °С уменьшается от 3,28-1,82 мм²/с до 2,9-1,17 мм²/с, плотность – от 845,7-826,8 кг/м³ до 821,0-819,0 кг/м³.

Таблица 6

Физико-химические свойства деасфальтизованных гидрогенизатов

Наименование	Al-Ni-Mo				Al-Co-Mo
	Нефть, P – 5 МПа		Мазут, P – 5 МПа	Гудрон I, P – 6 МПа	Гудрон II, P – 6 МПа,
	T – 400 °C	T – 425 °C	T – 425 °C	T – 425 °C	T – 425 °C
Вязкость, мм ² /с, при:					
100 °C	1,15	-	-	-	-
50 °C	2,9	1,17	8,03	20,5	22,3
40 °C	-	-	-	907,6	-
20 °C	-	-	-	-	912,8
Плотность при 20 °C, кг/м ³	821,0	819,0	884,4	-	-
Показатель преломления n _D ²⁰	1,4653	1,4612	1,4860	1,4990	1,5010
Цвет в марках НРА	8	8-	8+	темн.	темн.
Температура, °C:					
вспышки	-	-	148	-	-
застывания	-16	-18	+2	+25	+28
Коксуемость, % масс.	0,7	0,6	-	-	-
Общая сера, % масс.	0,2	0,2	0,23	0,28	0,30
Выход, % масс.:					
на процесс	96,53	96,53	94,1	93,5	93,5
на нефть	-	-	66,92	29,08	24,0

Гидрокрекинг деасфальтизованного мазута проводили на

катализаторе Al-Ni-Mo, объемной скорости подачи сырья $V = 0,5 \text{ ч}^{-1}$, при температуре $425 \text{ }^\circ\text{C}$, давлении 5 МПа , потоке водорода 1000 л/л сырья. Результаты гидрокрекинга показали, что кинематическая вязкость мазута уменьшается от $42 \text{ мм}^2/\text{с}$ до $8,03 \text{ мм}^2/\text{с}$, плотность при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ от $907,4 \text{ кг/м}^3$ до $884,4 \text{ кг/м}^3$ и другие показатели снижаются.

Гудрон I получен в лаборатории после атмосферно-вакуумной перегонки (выше $500 \text{ }^\circ\text{C}$) смеси малопарафинистых нефтей. Как видно из таблицы 6, гидрокрекинг на Al-Ni-Mo катализаторе при $425 \text{ }^\circ\text{C}$ деасфальтизированного гудрона I приводит к уменьшению кинематической вязкости при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ от $105,64 \text{ мм}^2/\text{с}$ до $20,5 \text{ мм}^2/\text{с}$, плотности при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ от $940,3 \text{ кг/м}^3$ до $907,6 \text{ кг/м}^3$.

Гудрон II получен в заводских условиях, и после деасфальтизации его подвергли гидрокрекингу на Al-Co-Mo катализаторе при $425 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 6 \text{ МПа}$.

Гидрокрекинг деасфальтизированного гудрона II позволяет уменьшение кинематической вязкости при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ от $116,52 \text{ мм}^2/\text{с}$ до $22,3 \text{ мм}^2/\text{с}$, плотности при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ от $954,2 \text{ кг/м}^3$ до $912,8 \text{ кг/м}^3$.

Гидрогенизаты перегонялись на топливные фракции, выкипающие при н.к.- $180 \text{ }^\circ\text{C}$ и $180\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$, масляные фракции – при $300\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Выявлено, что гидрокрекинг исходной нефти выгоднее, чем гидрокрекинг ее остатков, потому что для переработки не требуется атмосферно-вакуумная установка и разбавление сырья растворителем.

Таким образом, упрощается общая схема переработки нефти (рисунок 6).

Сравнение свойств полученных продуктов гидрокрекинга нефти и их же после деасфальтизации показало, что из гидрокрекинга деасфальтизированной при температуре $425 \text{ }^\circ\text{C}$ нефти масла имеют более высокий индекс вязкости (ИВ 94-205) чем масла гидрокрекинга исходной нефти (ИВ 90-112). Это связано с рациональным использованием катализатора, потому что проведение деасфальтизации перед гидрокрекингом приводит к обез-

воживанию и выделению асфальто-смолистых веществ, что положительно влияет на увеличение длительности работы катализатора.

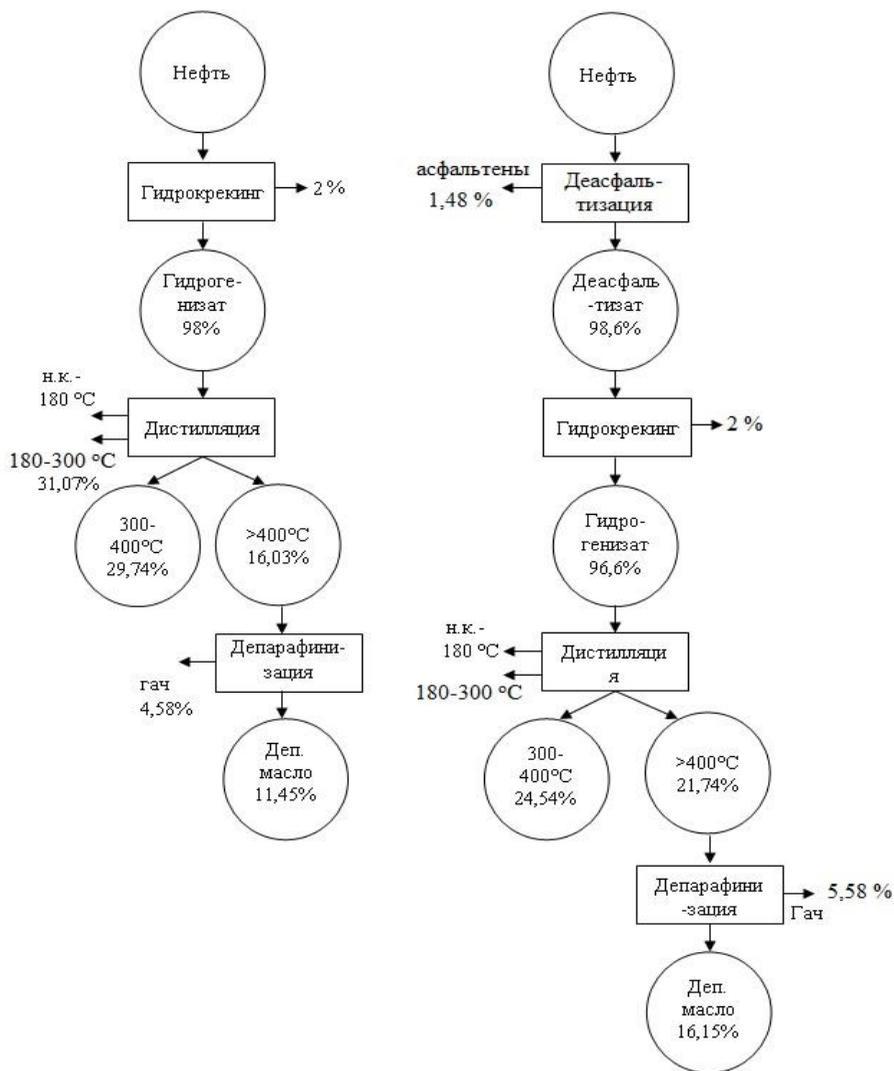


Рисунок 6. Схема получения продуктов из нефти и после ее деасфальтизации

Материальный баланс получения масел в процессе гидрокрекинга нефти без и с учетом деасфальтизации:

Сырье – нефть (100 %)

Получено:	нефть	д/а
Газ	2,00	2,00
Бензин (н.к.-180 °С)	21,16	24,33
Дизельное топливо (180-300 °С)	31,07	25,92
Маловязкое масло (300-400 °С)	29,74	24,54
Высоковязкое масло (> 400 °С)	11,45	16,15
Гач	4,58	5,58
Асфальтит	-	1,48
Итого (%):	100,00	100,00

Масляные фракции, выкипающие при 300-400 °С из гидрогенизата нефти и после деасфальтизации, отвечают требованиям стандарта (ТУ 38101308-97) на индустриальные масла типа ВИ-4 и ВИ-6.

Масляные фракции, выкипающие выше 400 °С, после депарафинизации с выходом 71,4-74,3 % масс. на процесс отвечают стандартам на моторные масла М-10 и М-12 по ГОСТ 17479.1-2015 и базовое масло АС-9,5 I и высшей категории по ТУ 38101511-74. Также полученные из мазута фракции, выкипающие выше 400 °С, отвечают требованиям на трансмиссионное масло по ТУ 38101529-75 и vapоры облепченные по ТУ 38101361-73.

Оценка качества топливных фракций, выкипающих в пределах н.к.-180 °С и 180-300 °С из гидрогенизатов нефти, а также после деасфальтизации нефти и ее тяжелых остатков показали, что они могут применяться в качестве растворителя жидкости РЖ-3 по ТУ 38101964-83. Эти фракции также могут применяться в качестве компонентов реактивных топлив марки РТ, Т-2 (ГОСТ 10227-86) и дизельных топлив (ГОСТ 305-2013). Выход этих фракций составляет 6-52,24 % масс. на гидрогенизат, 4,02-

31,07 % масс. на нефть.

Предложена новая схема переработки нефти с вовлечением процессов сверхкритической экстракции и гидрокрекинга для получения экологически безопасных высокоиндексных масел (рисунок 7).

После сверхкритической экстракции полученная очищенная нефть (II) подвергается гидрокрекингу. Гидрокрекинг сырья, предварительно нагретого в теплообменниках 8 и 9, в смеси с H_2 -газом осуществляется в многозональном реакторе 10 с нисходящим потоком сырьевой смеси. Жидкость, отделенная от газа в сепараторах 11 и 12, нагревается в теплообменнике 13 и поступает в ректификационную колонну 17 для выделения бензина (н.к.-180 °С). В низ колонны 17 вводится водяной пар VII. Фракция, выкипающая выше 180 °С, нагревается в змеевиках печи 18 и разделяется в вакуумной колонне 19 на фракции (180-300 °С), легкую масляную фракцию (300-400 °С) и тяжелую масляную фракцию (выше 400 °С). В блоке 24 аминовой очистки из циркулирующего газа удаляется сероводород. На установке широко применяются аппараты воздушного охлаждения – конденсаторы и холодильники. Между аппаратами 8 и 20 в поток продуктов гидрокрекинга для смывания отложений всprysкивается вода. Полученные фракции собираются в приемниках 27.

Технико-экономическая оценка процесса сверхкритической очистки 3 образцов смеси нефтей с помощью СК- CO_2 , показала, что сравнительные технико-экономические показатели процесса выше, чем в существующем процессе на действующих установках НПЗ.

При очистке нефти в присутствии CO_2 увеличивается также выход легких фракций, а также фактически уменьшается выход гудрона помимо повышения глубины переработки нефти, что также снижает себестоимость целевых продуктов.

Уменьшение расходов обработки на 2320 тысяч манат/год, снижает на 89 гяпик себестоимость 1 тонны целевого продукта. Экономический эффект при переработке 6 млн. т нефти может составить 2,3 млн. манат.

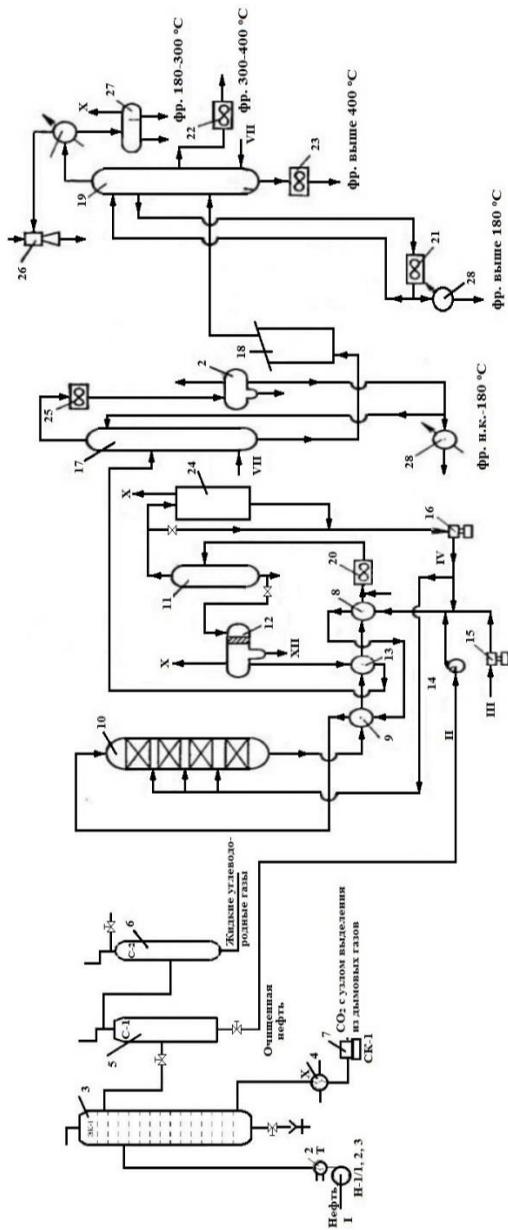


Рисунок 7. Предлагаемая новая схема (гидрокрекинг нефти, очищенной сверхкритической экстракцией).

1 – насосы; 2 – теплообменник нагрева нефти; 3 – ЭК-1 экстракционная колонна; 4 – X-1 холодильник; 5,6 – сепараторы; 7 – компрессор; 8, 9 – теплообменники нагрева очищенной нефти; 10 – реактор; 11, 12 – сепараторы; 13 – теплообменник; 14 – сырьевой насос; 15 – компрессор свежего газа; 16 – компрессор циркулирующего водородсодержащего газа; 17 – атмосферная колонна; 18 – трубочатая печь в секции фракционирования; 19 – вакуумная колонна; 20-23 – воздушные холодильники; 24 – блок очистки циркулирующего газа от сероводорода; 25 – конденсатор-холодильник; 26 – эжектор; 27 – приемник; 28 – холодильник. I – сырье – нефть; II – очищенная нефть; III – свежий водородсодержащий газ; IV – циркулирующий водородсодержащий газ; V – фракция н.к.-180 °С; VI – жидкие углеводороды; VII – водяной пар; VIII – вода;

IX – фр. 180-300 °С; X – газ на факел; XI – сероводород; XII – водный раствор

При получении 50 тыс. т остаточного масла (брайтстока) по предлагаемой технологии в сравнении с существующей экономической эффект составляет 7138 тыс. манат при переработке 89419 т гудрона.

3. Переработка тяжелых остатков из азербайджанских нефтей по классической схеме с целью получения брайтстоков – остаточных масел

Для получения качественных масел с высокими антиокислительными, вязкостно-температурными и другими свойствами из нефтяных остатков должны быть извлечены такие нежелательные компоненты, как смолистые вещества, серо- и азотсодержащие соединения, полициклические ароматические и нафтеноароматические углеводороды с короткими боковыми цепями, а также парафиновые углеводороды.

Проведенные исследования показали, что в остаточных нефтяных фракциях азербайджанских нефтей в 2-3 раза больше масляных фракций, чем в остаточных фракциях нефтей других регионов. Поэтому азербайджанские нефти пользуются большим спросом в переработке, т.к. дают возможность получать большее количество нефтепродуктов.

Техническая база завода, вырабатывающая остаточное масло для прокатных станов (П-28) из смеси Сураханской и Карачухурской нефти ввиду ограниченных ресурсов сырья и жестких требований к экологии, была ликвидирована. Учитывая это, проводили исследования по расширению ресурсов сырья и усовершенствованию технологии получения брайтстоков из азербайджанских нефтей. В качестве сырья были использованы гудроны парафинистой нефти Сангачал-дениз и смеси малопарафинистых нефтей морских месторождений с завода «Азернефтяг». Концентрат – гудроны парафинистой нефти Сангачал-дениз, отличающиеся наибольшим содержанием остаточной фракции, были получены на пилотной установке ОПЗ ИНХП, а гудроны из смеси малопарафинистых нефтей – на промышленной и опытной установках.

Масло для прокатных станов П-28 из гудронов получали по

схеме: деасфальтизация → селективная очистка → депарафинизация → гидроочистка.

Деасфальтизацию гудронов с целью снижения асфальто-смолистых веществ осуществляли на ОПЗ пропаном в расчете 500 % масс. на гудрон при температуре в экстракционной колонне: верх – 76 °С, низ – 50 °С. Характеристика гудронов и их деасфальтизаторов представлена в таблице 7.

Затем деасфальтизаты из смеси малопарафинистых нефтей подвергали селективной очистке фурфуролом (150, 200, 300 %) на непрерывно действующей пилотной установке ОПЗ при температуре (°С) в экстракционной колонне: верх – 130-135, середина – 115-118, низ – 95-98.

При очистке деасфальтизата из парафинистой нефти температура в экстракционной колонне соответствовала: верх – 125, середина – 105, низ – 85 °С (КТР 150-155 °С). Сопоставление качества рафинатов различной глубины очистки, полученных их деасфальтизаторов, показало, что с увеличением количества фурфурола снижается выход, но улучшается их качество.

Исследования показали, что при депарафинизации остаточного рафината из малопарафинистых и парафинистой нефтей различной степени очистки фурфуролом (200 и 300 %) выход масла составлял 73-90 % масс. на сырье.

Показана общая схема получения остаточного масла (брайтсток) по существующей и предлагаемой технологиям (рис. 8).

Масла П-28 брайтсток из азербайджанских нефтей, в отличие от западносибирской нефти, по углеводородному составу (35,1-72 %) богаты парафинонафтенами, что обеспечивает их высокие эксплуатационные свойства (таблица 8).

4. Разработка технологии получения белых масел

Для получения белого масла использовали процесс депарафинизации и селективной очистки с применением единого растворителя, то есть совмещенный процесс. В качестве сырья использовали рафинаты масляных фракций М-4 и И-40А из смеси малопарафинистых нефтей морских месторождений с вязкостью при 50 °С 15,9 и 42,2 мм²/с.

Таблица 7

Характеристика гудронов и их деасфальтизаторов

Наименование	Выход на нефть, %	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость при 100 °С, мм ² /с	ВУ ₁₀₀	Коксуйе-мость, %	Температура, °С		Кислотное число, мг КОН/г
						вспышки	застывания	
Из смеси малопарафинистых нефтей								
Гудрон ПО «Азербнефтег»	-	994,2	-	23,54	13,38	320	+42	0,098
То же после деасфальтизации в промышленных условиях	-	926,6	32,62	-	0,92	290	+26	0,057
Гудрон ОПЗ ИНХП	34,69	960,4	90,24	10,80	6,64	290	+35	0,105
То же после деасфальтизации на ОПЗ ИНХП	50,8	937,0	38,81	-	1,27	308	+39	0,49
Из парафинистой нефти Сангачал-дениз								
Гудрон ОПЗ ИНХП	26,82	954,1	87,77	9,34	5,34	298	+48	0,21
То же после деасфальтизации								
I	73	915,5	24,04	-	0,92	298	60	-
II	69	917,7	27,83	-	1,09	300	60,8	0,18
III	70,6	919,1	26,78	-	0,93	290	62	0,32

Таблица 8

Сравнение предлагаемых брайтстоков

Показатели	Брайтстоки из нефтей					
	малосернистых			смесь Сураханской и Карачухурской нефтей	сернистых	
	Предлагаемые масла	смесь малонарафинистых нефтей	нефть Сангачалдениз		ПС-28 ГОСТ 174794-87	Mobil Vacuoline 144 (зарубежное масло)
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм ² /с	28,9	31,75	30,15	29,63	26-30	28,12
Индекс вязкости	80	87	85	85	80	95
Плотность при 20 °С, кг/м ³	905,0	907,5	906	901	930	902
Кислотное число, мг КОН/г	0,02	0,015	0,03	0,02	0,02	0,03
Коксуемость, % масс.	1,0	0,62	0,60	0,81	-	0,61
Содержание серы, % масс.	0,2	0,2	0,25	0,14	1,5	1,37
Групповой углеводородный состав, % масс.:						
Парафинафеновые	35,1	59	60,2	72,0	33,6	34,9
Ароматические углеводороды:						
I легкие	21,6	23,8	28,0	5,7	20,1	32,6
II средние	19,1	10,1	9,6	0,8	17,7	26,8
III тяжелые	19,8	4,5	0,2	17,9	20,8	0
Смола	4,4	2,6	2,0	3,6	7,8	5,7

Рафинаты получали очисткой дистиллятов 300 % фурфуролом с содержанием ароматических углеводородов и смол до 7,38 и 8,90 % соответственно. Совмещенную очистку рафината осуществляли смешанным растворителем фурфурол-спирт.

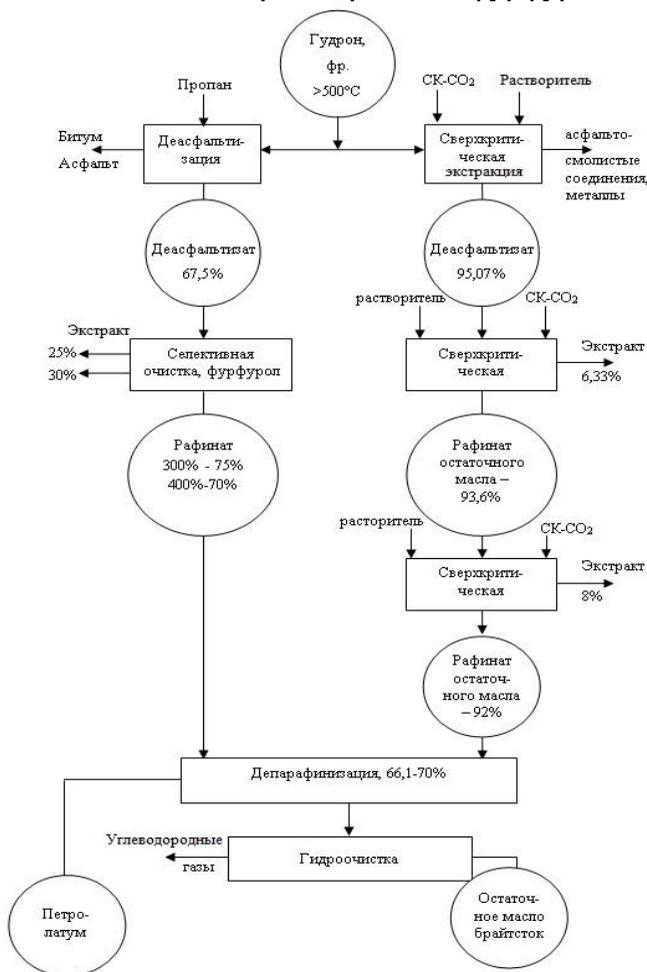


Рисунок 8. Общая схема получения остаточных масел по известной и новой технологиям

Из продукта совмещенного метода белые масла получали двумя способами: олеумной очисткой по технологии, действующей на Ярославском НПЗ, и двухступенчатым гидрированием

и контактной доочисткой.

По первому варианту рафинат совмещенного метода обрабатывали олеумом в две ступени с подачей на каждую ступень 5 % олеума с последующей нейтрализацией кислого масла спиртоводным раствором и контактной доочисткой гумбрином (40-50 %) при 120 °С.

Второй вариант предусматривает получение белого масла из сырья совмещенной очистки применением двухступенчатого гидрирования и контактной доочистки. За счет устранения олеумной очистки значительно сокращается расход реагентов, ликвидируются трудноутилизируемые отходы и увеличивается выход масла на 6-12 % по сравнению с принятой олеумной доочисткой.

Исследования показали, что включение процесса совмещенной очистки в схему получения белого масла позволяет уменьшить на 16 % количество необходимого олеума и получить масло с содержанием ароматических углеводородов 0,47-0,95 % масс. (таблица 9).

Проведена оптимизация двухступенчатого гидрирования рафината масляной фракции балаханской тяжелой нефти на промышленных катализаторах алюмокобальтмолибденовом катализаторе и ГР-3, содержащий 1,5 % палладий (Pd) на активной γ - Al_2O_3 промотированной бором. В результате решения задачи получены следующие оптимальные режимные параметры процесса гидрирования: для I ступени $T = 323$ °С, $P = 5$ МПа, $Q = 1200$ м³/м³, $W = 0,5$ ч⁻¹; для II ступени $T = 350$ °С, $P = 5$ МПа, $Q = 1150$ м³/м³, $W = 0,5$ ч⁻¹.

Получено белое масло двухступенчатой селективной очисткой 300 % масс. фурфурола масла АС-6, содержащего до 81,9 % парафинонафтеновых углеводородов из нефти Сангачалы-дениз. В результате дальнейшего двухступенчатого гидрирования на катализаторах Al-Co-Mo и ГР-3, содержание ароматических углеводородов в масле уменьшилось до 4,69 % масс. и до 0,75 % масс. после обработки алюмосиликатным сорбентом в присутствии олеума (3 %). В результате получено белое масло, отвечающее требованиям стандарта на парфюмерное масло.

Исследована возможность получения медицинского вазелинового масла из рафината дистиллята тяжелой балаханской нефти с использованием гидрогенизационных процессов по трем вариантам. Переработка рафината по рассматриваемым схемам позволяет получить сырье для производства белых масел с содержанием ароматических углеводородов и смол от 5,57 до 11,7 %. Очистку гидрогенизатов, полученных по трем схемам, проводили по технологии, действующей на Ярославском НПЗ, используя олеум с 19-20 % свободного SO₂: подача на каждую ступень 5 % олеума при 45 °С с последующей нейтрализацией спиртоводным раствором и доочисткой адсорбентом (гумбрином или алюмосиликатом) при 120 °С с подачей инертного газа. Полученные белые масла отвечают требованиям ГОСТ 3164-78 и не уступают по физико-химическим свойствам товарному медицинскому вазелиновому маслу, а также маслам из западносибирских и зарубежных нефтей (таблицы 10, 11).

Исследования группового химического состава нефтей показали, что в насыщенной части масляной фракции из балаханской тяжелой нефти содержится 14,2 % изопарафиновых, 84,5 % нафтеновых углеводородов и 1,3 % примеси алкилбензолов. Парафиновые углеводороды нормального строения отсутствуют. В масляной фракции нефти Нефтяные Камни содержится 16,35 % парафиновых углеводородов. Среди парафиновых углеводородов преобладают парафиновые углеводороды изостроения. Нафтеновые углеводороды составляют 82,45 %, примеси алкилбензолов – 1,2 % насыщенной части масляной фракции.

В масляной фракции из парафинистой нефти Сангачалы-дениз количество парафиновых и нафтеновых углеводородов близко.

После депарафинизации масляной фракции также преобладают нафтеновые углеводороды – 78,75 %. Парафиновых углеводородов по сравнению с масляными фракциями из малопарафинистых нефтей больше, их количество составляет 19,77 %. Примесь алкилбензолов составляет 1,48 %.

Таблица 10

Свойства медицинского вазелинового масла, получаемого по трем схемам

Показатели	Медицинское вазелиновое масло						Требования ГОСТ 3164-78
	полученное по схеме:			товар- ное	из западно- сибирских нефтей	зарубеж- ное	
	первой	второй	третьей				
Плотность при 20 °С, кг/м ³	884,2	884,5	882,6	882,8	860,0	862-893	870-890
Вязкость при 50 °С, мм ² /с	31,99	31,92	28,76	30,40	29,5	47-545**	28-38,5
Температура, °С: вспышки	185	182	185	192	195	176-262	не ниже 185
застывания	-29	-31	-25	-10	-10	-	не выше -8
Цвет, ед. КНС-1	бесцвет.*			4	-	-	не более 6
Зольность, %	отс.			0,003	0,002	-	не более 0,005
Содержание, %:							
сернистых соединений	отс.			0,03	0,04	-	отс.
восстанавливающих веществ	отсутствуют						отс.
легкокипящих фракций до 360 °С	отсутствуют						отс.
Проба на присутствие органиче- ских примесей	выдерживает						
Показатель преломления n_D^{20}	1,4818	1,4800	1,4800	1,4817	1,4730	-	-
Выход, %: на сырье	70	78,5	83,5	-	-	-	-
на дистиллят	35,25	36,32	39,3	-	-	-	-

Таблица 11

Содержание ароматических углеводородов

Содержание (%) ароматических углеводородов: по УФ-спектрам поглощения при длине волны, нм	Медицинское вазелиновое масло			
	по третьей схеме	товарное	из западно-сибирских нефтей	зарубежное
275	0,35	0,42	0,43	0,31-0,69
295	0,10	0,08	0,07	0,09-0,24
300	0,05	0,004	0,003	0,06-0,15

Поскольку (по данным масс-спектрометрического анализа) масляные фракции исследуемых нефтей богаты многоядерными нафтеновыми углеводородами – носителями лечебных свойств, можно прогнозировать возможность использования их в качестве сырья для получения белого масла типа медицинского вазелинового. При этом следует отметить, что наибольшее количество тетра- и пентациклических нафтенов содержится в масляной фракции балаханской тяжелой нефти, выбранной впоследствии в качестве основного сырья для получения белого масла.

Установлено, что нафтеновые углеводороды ряда нефтей, в том числе из морских месторождений, отличаются еще и тем, что в их составе присутствуют структуры, относящиеся к стеранам и тритерпанам – биологическим меткам, играющим важную роль в процессах, протекающих в организме и обладающих лечебными свойствами.

Исследования структурно-группового состава показали, что в насыщенной части масляной фракции из Балаханской тяжелой нефти содержание нафтеновых углеводородов с числом колец более трех составляет 26,7 % (таблица 12).

В качестве сырья для получения белого масла использовали также масляную фракцию 300-450 °С, полученную из нафталанской нефти. В этой фракции содержится 51,5 % нафтенопарафиновых углеводородов, определенных хроматографическим разделением на силикагеле по ГОСТ 11244-2018. Концентраты парафинонафтеновых углеводородов из исследуемой фракции выделяли несколькими способами: два первых образца

– олеумной очисткой соответственно масляной фракции и ее рафината фурфурольной очистки, два последующих – ступенчатым гидрированием масляной фракции и ее рафината.

Таблица 12

Структурно-групповой состав белых масел

Углеводороды	Насыщенная часть масляной фракции	Белое масло олеумной очистки		
		дистиллята	Рафината (400 % фурфуrolа)	гидрогенизата
Парафиновые	7,10	4,79	6,30	4,96
Нафтеновые:				
моноциклические	6,4	4,43	5,10	4,18
бициклические	9,3	7,09	6,69	4,41
трициклические	9,5	6,24	5,19	5,50
тетрациклические	10,2	5,07	3,96	5,10
пентациклические	5,6	2,15	1,65	2,23
гексациклические	1,4	0,89	1,05	1,47
Алкилбензолы	0,6	0,06	0,09	0,18

Во всех образцах, за исключением образца 3, содержание ароматических углеводородов (по данным УФ-спектров) составило до 1 %.

Белые масла для применения в других областях народного хозяйства могут быть получены из любой нефти с применением предложенных выше технологий очистки.

**5. Гидрокрекинг деасфальтизаторов
под давлением 5-10 МПа с целью получения
масел различного назначения**

Азербайджанские нефти уникальны тем, что они малосернистые и богаты масляными фракциями, особенно остаточными. Масла из этих нефтей отличаются высокой стабильностью, но имеют низкие индексы вязкости. Повышение качества базовых масел достигается различными способами. В результате гидрогенизационной обработки (гидрокрекинг) происходит изменение химического углеводородного состава масел. Увеличение доли изопарафиновых углеводородов в базовых нефтяных маслах приводит к улучшению вязкостно-температурных свойств.

С использованием процесса гидрокрекинга под давлением 5-10 МПа, температуре 400-450 °С разработана технология получения широкого ассортимента масел, в том числе высокоиндексных (ВИ-4, ВИ-6 и М-4з/6В₁), на основе тяжелых остатков из азербайджанских нефтей, имеющих большие ресурсы и не находящиеся квалифицированного применения.

С этой целью для проведения процесса гидрокрекинга на ОПЗ ИНХП провели деасфальтизацию жидким пропаном (500 %) из гудронов смеси малопарафинистых нефтей и парафинистой нефти Сангачал-дениз. Гидрокрекингу подвергли деасфальтизат из смеси малопарафинистых нефтей под давлением 5-10 МПа и интервале температур 400-450 °С при объемной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹ на катализаторе Al-Co-Mo (таблицы 13 и 14). Исследование качеств гидрогенизатов, полученных при различных температурах и давлениях, из смеси малопарафинистых нефтей показало, что повышение давления процесса при одной и той же температуре ведет к улучшению вязкостно-температурных свойств и показателя преломления масляных фракций, снижению плотности и температуры застывания. Индекс вязкости масляных фракций увеличивается от 94 до 119 ед.

С целью оценки качества масел, полученных гидрокрекингом при различных температурах и давлениях, выделены и депарафинизированы масляные фракции, выкипающие выше 300 °С, из гидрогенизатов смеси малопарафинистых нефтей (табл. 14).

Таким образом, депарафинизацией масляных фракций гидрогенизатов, полученных при различных температурах и давлениях, возможно получать масла различного уровня вязкости и назначения, по качеству не уступающих маслам селективной очистки из указанной смеси нефтей.

Установив возможность получения масел и жидкостей из продуктов гидрокрекинга деасфальтизата, незначительную разницу в качествах продуктов гидрокрекинга, осуществленного под давлением 5-10 МПа и учитывая зависимость экономичности процесса от давления, дальнейшие исследования по гидрокрекингу деасфальтизированного остатка проводили под давлением 5 МПа.

Таблица 13

Физико-химические показатели остатка и деасфальтизата смеси нефтей

Наименование	Выход, % масс на гуд- рон	Плот- ность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость		Кислот- ное число, мг КОН/г	Коксую- мость, %	Температура, °С:		Показа- тель пре- ломления n_D^{20}	Цвет, в марках НРА
			условная при 100 °С	кинематиче- ская при 100 °С, мм ² /с			вспышки	засты- вания		
Остаток выше 500 °С	-	994,2	23,5	-	0,10	6,68	320	+42	-	-
Деасфальтизат	45,0	926,6	-	32,62	0,06	0,92	290	+26	1,5050	8

Таблица 14
Характеристики базовых масел, полученных из гидрогенизаторов, выкипающих выше 300 °С, и
после их депарафинизации

Температура гидрокрекинга, °С	Давление, МПа	Наименование	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость, мм ² /с при:		Индекс вязкости	Температура, °С		Выход, % масс., на	
				100 °С	50 °С		вспышки	застывания	процесс	деасфальтизат
400	10	гидрогенизат то же после депарафинизации	899,6	17,34	114,49	94	205	+20	90,4	-
	5	гидрогенизат то же после депарафинизации	907,7	18,28	137,0	79,5	213	-20	84,7	78,7
425	10	гидрогенизат то же после депарафинизации	909,0	18,70	134,64	86,5	208	+22	94,8	-
	5	гидрогенизат то же после депарафинизации	917,0	19,53	160,86	70,0	208	-20	85	75,3
450	10	гидрогенизат то же после депарафинизации	892,8	9,13	46,25	98	172	+20	86,5	-
	5	гидрогенизат то же после депарафинизации	899,1	9,08	48,1	89,5	183	-18	85	73,5
	10	то же после депарафинизации	898,0	7,91	36,13	106,5	155	+20	88,3	-
	5	то же после депарафинизации	906,0	8,01	38,0	98	157	-20	83,0	71,8
450	10	гидрогенизат то же после депарафинизации	902,8	4,49	15,7	119,0	162	+18	65,0	-
	5	гидрогенизат то же после депарафинизации	903,6	4,59	16,64	108	163	-16	83,5	53,2
	10	то же после депарафинизации	900,3	3,42	10,97	95,6	160	+14	60,1	-
	5	то же после депарафинизации	901,1	3,47	11,91	68,0	170	-20	85,0	45,1

Поскольку наиболее приемлемым давлением для гидрогенизационной переработки деасфальтизата смеси нефтей является 5 МПа, в основу разрабатываемой технологии получения высокоиндексных масел из продуктов гидрокрекинга деасфальтизатов была положена схема: атмосферно-вакуумная перегонка гидрогенизата – депарафинизация масляных фракций гидрогенизата.

Гидрогенизаты деасфальтизата, полученные при температуре 400, 425 и 450 °С, после отгона топливных фракций, выкипающих при н.к.-240 °С и 240-300 °С перегонялись на 50 °С-ные фракции до 500 °С и выше 500 °С.

Также гидрогенизаты деасфальтизата, полученные из Сангалачалы-дениз при температуре 450 °С и $P = 5$ МПа, после отгона топливных фракций, выкипающих при н.к.-240 °С и 240-300 °С перегонялись на 50 °С-ные фракции до 500 °С и выше 500 °С (таблица 15). Разработаны 2 варианта получения топлив и масел из гидрогенизатов. По первому варианту предусматривалось получение масляных фракций из гидрогенизатов, выкипающих при 300-400 °С и > 400 °С, по второму – при 300-500 °С и > 500 °С, включающих атмосферно-вакуумную перегонку гидрогенизата → депарафинизацию масляных фракций гидрогенизата.

В условиях переработки сырья, содержащего в основном компоненты с низким индексом вязкости, внедрение гидрокрекинга позволяет получить высокоиндексные маловязкие (фр. 300-450 °С) и средней вязкости (фр. 450-500 °С) базовые масла. Фракции, выкипающие в пределах 300-450 °С, отвечают требованиям стандарта ТУ 38101308-97 на высокоиндексные индустриальные масла ВИ-4 и ВИ-6. Масла ВИ-4 и ВИ-6 могут быть использованы в качестве базовых для получения легированных масел серии ИГП. Базовое масло, полученное из фракции гидрогенизата смеси малопарафинистых нефтей с пределами кипения 300-400 °С после контактной доочистки и добавления к ней депрессатора АЗНИИ 0,3-0,5 % масс. и композиции присадок (0,5 % ионол + 0,15 % В-15/41 + 1,2 % ДФ-11 + 0,003 % ПМС-200А) соответствует требованиям на индустриальное масло серии ИГП по ТУ 381011191-97. Выход масла составляет 18,8 % масс., считая на деасфальтизат (таблица 16).

Таблица 15
Характеристика 50 °С-ных фракций, полученных из гидрогенизата деасфальтизата при 450 °С

Пределы вы- кипания фракции, °С	Вы- ход, %	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Кинематическая вязкость, мм ² /с,				ИВ	Температура, °С:		Показатель преломления n_D^{20}	Цвет в марках НРА
			при 20 °С	40 °С	50 °С	100 °С		вспышки	застыва- ния		
Н.к. 70-240	19,10	793,6	1,43	-	-	-	95	-54	1,4482	1	
240-300	12,2	846,3	3,16	-	-	-	110	-29	1,4770	1 ½	
300-350	6,85	855,0	5,54	3,93	3,10	1,38	160	-15	1,4824	1 ½+	
350-400	9,55	864,0	8,78	4,91	3,92	1,72	170	0	1,4896	2-	
400-450	7,65	880,0	-	10,51	7,87	2,72	187	+16	1,4976	2 ½	
450-500	10,9	900,2	-	19,07	13,37	4,08	202	+27	1,5112	3-	
> 500	33,85	924,5	-	-	-	8,8	270	+33	-	8+	

Таблица 16
Физико-химические показатели фракции 300-400 °С, полученной из гидрогенизата

Показатели	Фр. 300-400 °С	После конг. до-очистки (типа ВИ-4)	Опытное масло + композиция присадок*	ТУ 381011191-97 на масло ИП-4 (И-Л-С-5)
Плотность при 20 °С, кг/м ³	870,0	869,0	869,6	не более 880
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при:				
100 °С	1,85	1,88	-	-
40 °С	5,72	5,81	-	-
Индекс вязкости	-	135		
Температура, °С:				
застывания				
без депрессора	-8	-8	-17	не выше -15
с 0,3 % депрессора АЗНИИ		-17		
вспышки	152	152	152	не ниже 110
Показатель преломления n_D^{20}	1,4882	1,4880	-	-
Цвет в марках NPA	1 ½	1 ½ -	1 ½	1 ½
Кислотное число, мг КОН/г:				
до окисления			0,27	не более 1,0
после окисления			0,53 (увеличение 0,26)	увеличение не более 0,5
Поверхностное натяжение	-	-	20,54	<28
Выход, % на деасфальтизат	19,2	96,5	18,8	

Таблица 17

Характеристика трансформаторного масла

Показатели	Фракция 300-400°С	После карба- мидной очистки	ТУ38101281- 80
Плотность при 20°С, кг/м ³	873,1	890,3	-
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при:			
100°С	2,09	2,24	-
50°С	5,3	6,42	6,5-9,0
40°С	6,93	8,04	-
20°С	-	17,04	не более 30
-30°С	-	683,2	не более 1150
Индекс вязкости	104,6		
Температура, °С:			
застывания	-2	-56	не выше -50
вспышки	152	156	не ниже 135 в закр. тигле
Показатель преломления n_D^{20}	1,4912	1,5022	-
Выход, % на деасфальтизат	12,8	8,6	-
Цвет в марках NPA	2½	2½+	-

После депарафинизации с помощью карбамида масляной фракции из смеси малопарафинистых нефтей, выкипающей при 300-400 °С, получено трансформаторное масло с температурой застывания -56 °С, отвечающее требованиям ТУ 38101281-80. Выход масла составляет 8,6 % на деасфальтизат (таблица 17).

Фракция гидрогенизата, выкипающая в пределах 450-500 °С из парафинистой нефти, имеющая высокий индекс вязкости (ИВ – 121) может быть использована в качестве маловязкой основы для получения моторных масел М-4 (таблица 15).

По сравнению с маслами из малопарафинистых нефтей аналогичная фракция имеет низкий индекс вязкости (ИВ – 77,5).

Масляные фракции, выкипающие в пределах 300-500 °С и выходом до 43 %, считая на деасфальтированный гудрон, могут быть использованы в качестве основы для получения загущенного моторного масла марки М-4з/6В₁. После карбамидной депарафинизации и контактной доочистки и введении 5 % поли-

метакрилата (ПМА «Д») и композиции присадок ИХП получено масло группы В₁, обеспечивающее высокий уровень вязкостно-температурных свойств и отвечающее требованиям ГОСТ 10541-2020 на масло М-4з/6В₁ (таблице 18).

Таблица 18

Характеристика основы загущенного масла М-4з/6В₁

Показатели	фр. 300- 500 °С	после карб. деп. и конт. до- очистки	после карб. деп. и конт. доочистки +5 % ПМА «Д»	опытное масло + компо- зиция приса- док*)	ГОСТ 10541- 2020 на масло М-4з/6В ₁
Плотность при 20 °С, кг/м ³	888,0	902,0	902,3	901,0	-
Вязкость, мм ² /с, при:					
100 °С	3,53	3,71	5,50	6,50	
40 °С	15,71	19,13	27,70	37,0	
-18 °С	-		1738	2398	
-30 °С	-		8481	10121	
Индекс вязкости	110	66	138	128	125
Температура, °С:					
вспышки	165	167	168	168	165
застывания	+14	-16	-50	-50	-42
Выход, % на процесс при депарафинизации	42,53	79			
на деасфальтизат	41,68	-	33,6	-	
Коррозия на пластинках из свинца, г/м ³ , не более				0,45	5,0
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования (ИПО), ч				15	Не нормируется, опр. обязат.

*) 7 % ПМС «А» + 0,5 % АСК + 2,5 % ДФ-11 + 2,25 % А-9250 + 0,003 % ПМС-200А

Преимуществом процесса гидрокрекинга является то, что из деасфальтизата тяжелого нефтяного остатка при относительно

легких условиях 5 МПа удается получить основу всесезонного масла с выходом 33,6 % масс., считая на деасфальтизат.

Исследования показали, что фракции 300-350 и 350-400 °С или их смеси, полученные из парафинистой нефти Сангачалы-дениз в процессе гидрокрекинга при 450 °С, можно использовать и в качестве основы технологической вязкости РЖ-8 по ТУ 38101883-83.

Фракции н.к.-300 °С из смеси малопарафинистых нефтей, н.к.-350 °С из парафинистых нефтей рекомендуется использовать в качестве сырья для получения приборной жидкости МЗ-52 по ГОСТ 21 748-76 с целью применения в спиральных потенциометрах. Эти фракции могут применяться в качестве компонентов летних и зимних дизельных топлив.

Характеристика продуктов, полученных из гидрогенизата, выкипающего выше 400 °С, показывает, что из них получают вязкие и высоковязкие индустриальные масла общего назначения (И-40 А и др.) типа цилиндрическое 24, облегченные vapors. При повышении выкипания остатков гидрогенизатов до 500 °С удается получить индустриальное масло типа цилиндрическое 38.

Остаток, выкипающий выше 500 °С, исследовали для получения битума БН 60/90 или БНД 90-130.

Исследование гидрогенизатов, полученных гидрокрекингом деасфальтизатов тяжелого остатка смеси малопарафинистых и парафинистых нефтей Сангачалы-дениз на алюмокобальтмолибденовом катализаторе показало наличие в них значительного количества среднекипящих фракций с высоким содержанием изоструктур, что позволяет рассматривать их как возможный сырьевой источник для получения маловязких низкозастывающих основ высокоиндексных индустриальных, трансформаторных и загущенных моторных масел.

Изучены возможности использования масляных фракций (320-560 °С), дистиллята Д-11, смеси бакинских малопарафинистых нефтей в качестве сырья для получения базовых масел, в том числе высокоиндексных компонентов топлив и жидкостей.

Дистиллят Д-11 с НПЗ имени Гейдара Алиева был подвергнут гидрокрекингу на непрерывно-действующей пилотной уста-

новке Шуйкина на ОПЗ НАНА, на промышленном катализаторе ГКД-205 при температуре 420 °С, давлении 4-5 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5-1,0 ч⁻¹ и потоке водорода 1000 л/л сырья.

Определено, что повышение давления процесса приводит к улучшению цвета, плотности и других показателей гидрогенизата. Цвет гидрогенизатов улучшается от 8 до 5 марок по НРА. Понижение объемной скорости процесса от 1 до 0,5 ч⁻¹ при той же температуре (420 °С) ведет к интенсивной деструкции сырья, резко уменьшается вязкость, температура вспышки, плотность и другие показатели гидрогенизатов (таблица 19).

Выделенные из гидрогенизата дистиллята Д-11 (Р = 5 МПа, V = 0,5 ч⁻¹) фракции, выкипающие в пределах 300-350 °С и 300-400 °С представляют собой маловязкие масла с высоким индексом вязкости (100) и отвечают требованиям стандарта ТУ 38101308-97 на высокоиндексные индустриальные масла типа ВИ-4 и ВИ-6.

Указанные масляные фракции не нуждаются в депарафинизации и вследствие этого затраты на производство таких масел могут быть вдвое снижены. Они могут быть использованы для получения легированных масел серии ИГП.

С целью получения основы высокоиндексного всесезонного масла типа М-4 гидрогенизат промышленного дистиллята Д-11, полученный при 420 °С, объемной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹ и подаче водорода 1000 л/л сырья выделены топливные (до 320 °С) и масляные фракции, выкипающие при 320-400 °С, которые загущаются 2,48-4 % вязкостной (Т-2-670) присадкой (ПМА с сополимером олефинов). При этом обеспечивается высокий уровень вязкостно-температурных свойств загущенных масел, которые отвечают требованиям ГОСТ 3801370-84 на масла М-4з/6В₁ и М-6з/10В (таблица 20).

Преимуществом процесса гидрокрекинга является то, что из дистиллята Д-11 при относительно легких условиях удается получить основу всесезонного масла с выходом 18,83 % масс., считая на дистиллят и компаундированием масляных фракций удается получить различные базовые низкозастывающие масла.

Таблица 19
Качества дистиллята Д-11 из смеси малопарафинистых нефтей и его гидрогенизатов, полученных при температуре 420 °С, различных давлениях и объемных скоростях

Наименование	Давление, МПа	Объемная скорость, ч ⁻¹	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Кинематическая вязкость, мм ² /с, при:			Индекс вязкости ИВ	Температура, °С:		Цвет в марках NPA	Показатель преломления n_D^{20}
				100 °С	50 °С	40 °С		вспышки	застывания		
Дистиллят Д-11	-	-	916,7	11,74	75,3	-	72,0	208	-8	8	1,5072
Гидрогенизат	4	1,0	909,3	8,47	47,0	77,58	74,0	178	-12	6	1,5050
Гидрогенизат	4	0,5	904,2	5,02	20,62	30,9	82,0	104	-17	6	1,4998
Гидрогенизат	5	0,5	902,1	6,26	25,73	39,58	110,0	104	-12	5	1,5010

Таблица 20

Характеристика основы загущенных моторных масел

Показатели	Фракция 320-400°С		ОСТ 3801370-84 на масло М-4з/6В ₁	ОСТ 3801370-84 на масло М-6з/10В
	+2,48 % Т-2-670	+4 % Т-2-670		
Плотность при 20 °С, кг/м ³	906,3	907,5	-	890,0
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при:				
100 °С	6,24	9,5	5,5-6,5	9,5-10,5
50 °С	23,81	32,28	-	-
40 °С	31,86	47,73	-	-
-18 °С	2091	7809	1100-2600	≤ 9000
-30 °С	10392	-	≤ 11000	
Индекс вязкости, не менее	133	145	125	115
Температура, °С				
Вспышки	173	183	не ниже 165	не ниже 190
Застывания	-42	-37	не выше -42	не выше -40/-30
Цвет в марках NPA	4-	4	-	-
Показатель преломления, n _D ²⁰	1,5041	1,5041	-	-
Выход, % на процесс	18,83	18,83	-	-

Сводный материальный баланс процесса получения топлив, масел и жидкостей из промышленного дистиллята Д-11 путем гидрокрекинга при оптимальных условиях (Т – 420 °С, Р – 5 МПа, V – 0,5 ч⁻¹, Н₂ – 1000 л/л сырья):

Взято, % масс.:

Дистиллят

100

100

Получено, % масс.:

I ре-
жим

II ре-
жим

фракция до 300 °С

5,8

-

фракция до 320 °С

-

6,97

в том числе:

н.к.-180 °С (РЖ-3 или компонент топлива Т-2)

1,4

1,40

180-300 °С (компонент дизельного топлива «З»)

4,4

-

180-320 °С (компонент дизельного топлива «З»)

-

5,57

Фракция смазочного масла

в том числе:

300-400 °С (индустриальное ВИ-6)

20,0

-

320-400 °С (основа всесезонного моторного мас-

-

18,83

ла М-4)		
> 400 °С (цилиндрическое легкое 11)	74,2	74,20
Итого	100,0	100,0

Таким образом, в процессе гидрокрекинга дистиллята Д-11 и деасфальтизированного гудрона при температурах 400-450 °С и давлении 5 МПа гидрогенизаты и выделенные из них фракции претерпевают определенные изменения физико-химических свойств и углеводородного состава. При этом наибольшим превращениям подвергаются полициклические нафтеновые и ароматические углеводороды, в результате чего фракции обогащаются моно- и бициклическими нафтеновыми углеводородами, а также легкими ароматическими углеводородами, что положительно сказывается на их свойствах и применении в качестве масляных основ.

С целью изучения химизма превращения смолистых веществ деасфальтизата и его гидрогенизата использовали ряд методов физико-химического анализа – элементный анализ, ПМР-спектроскопию и т.д. Полученные результаты использовали при расчете структурно-групповых параметров средних молекул исследованных продуктов. Элементный состав веществ определяли с помощью анализатора Perkin-Elmer-240. Молекулярные массы углеводородов измеряли криоскопией в нафталине при концентрации анализируемого вещества 0,25 % (масс.). Спектры ПМР регистрировали на приборе BS 487 “Tesla” при 80 МГц (рисунок 9), в качестве внутреннего стандарта был взят гексаметилдисилоксан.

В таблице 21 приведены молекулярные массы, элементный состав, атомное отношение (Н/С), эмпирическая формула, величины (протонодефицитность) смол деасфальтизата и его гидрогенизатов (> 400 °С), средние величины молекулярных масс сравнительно невелики и колеблются в узких пределах 420-503 а.е.м. у гидрогенизатов. В средних молекулах смол содержится 32-48 атомов С, 34-51 атомов Н, меньше одного атома N, S, O. Величина Z (степень протонодефицитности) изменяется в пределах 30-35.

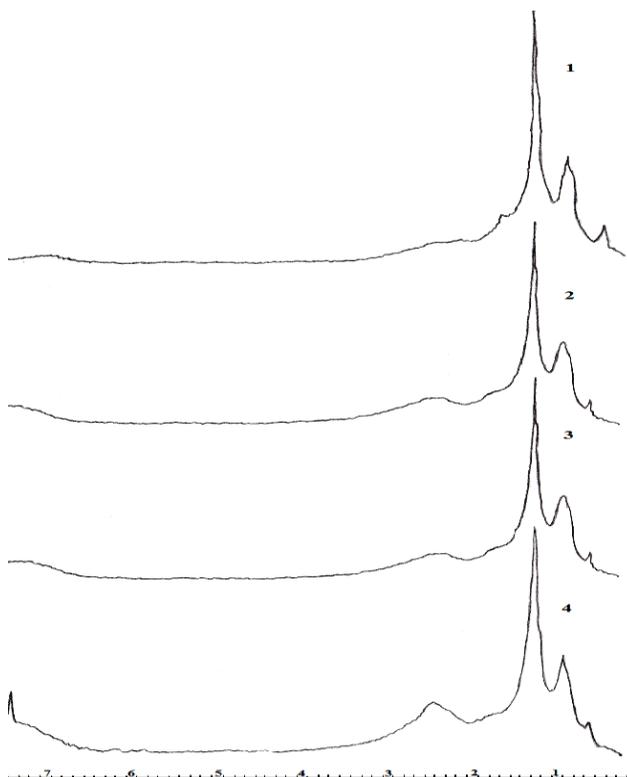


Рисунок 9. Спектры ПМР смол, выделенных из деасфальтизата (1) и гидрогенизатов, полученных при температурах гидрокрекинга 400 (2), 425 (3) и 450 °С (4)

Концентрация парамагнитных центров в смолах равна $1,24-2,70 \cdot 10^{18}$ кпц и в значительной степени зависит от значения молекулярной массы смол, степени ароматичности, способа выделения, а также от содержания гетероатомных соединений, особенно кислородсодержащих. Чем ниже атомное отношение Н/С, тем выше ароматичность и концентрация парамагнитных центров. Как видно из таблицы 21, ароматичность ниже в смолах, полученных из гидрогенизата деасфальтизата, полученного при температуре 425 °С.

Таблица 21

Физико-химические характеристики смол из деасфальтизата и его гидрогенизатов,
выкипающих > 400 °С

Смолы, выделенные из	Молекулярная масса	Элементный состав, % масс.						Атомное отношение H/C	Эмпирическая формула	Z
		C	H	N	S	O				
Деасфальтизата	635	89,98	8,04	0,14	0,50	1,34		1,07	$C_{47,6}H_{50,5}N_{0,06}S_{0,1}O_{0,53}$	44,7
Гидрогенизатов:										
400 °С	503	90,57	8,20	0,22	0,38	0,63		1,08	$C_{37,9}H_{40,8}N_{0,08}S_{0,06}O_{0,20}$	35,0
425 °С	456	90,81	8,50	0,17	0,29	0,23		1,12	$C_{34,5}H_{38,4}N_{0,06}S_{0,04}O_{0,07}$	30,6
450 °С	420	90,99	7,99	0,37	0,30	0,35		1,05	$C_{31,8}H_{33,2}N_{0,11}S_{0,04}O_{0,09}$	30,4

С увеличением температуры процесса от 425 °С до 450 °С при гидрокрекинге деасфальтизата атомное отношение Н/С снижается от 1,12 до 1,05, т.е. ведет к ароматизации нафтеновых колец, а также отщеплению последних от молекулы смол.

Снижение молекулярной массы происходит в результате отщепления алкильных радикалов. Содержание азота из гетероатомов в молекулах смол увеличивается с температурой процесса гидрокрекинга от 0,14 до 0,37 %. Содержание серы деасфальтизата составляет 0,5 %. Для смол гидрогенизаторов характерно сниженное содержание серы (от 0,5 до 0,3 %) очевидно, вследствие более низкой стабильности эллиурированных в составе смол соединений, содержащих SO-, SO₂-группы. Каждая четвертая-пятая «средняя» молекула смол, полученных при 450 °С, содержит атом серы.

При этой температуре низкомолекулярные компоненты (420 а.е.м.) характеризуются повышенным содержанием азота, пониженными содержаниями кислорода 0,35 % и серы 0,3 % и минимальной протонодефицитностью Z (30,4).

Степень протонодефицитности уменьшается в смолах гидрогенизаторов с увеличением температуры гидрокрекинга и по сравнению с деасфальтизатом. Уменьшение данного показателя свидетельствует об уменьшении доли конденсированных ароматических структур. При этом полициклические структуры разрушаются с образованием моно- и бициклических углеводородов и превращением нафтенов в ароматические углеводороды. Это подтверждается данными таблицы 4.10, где количество протонов ароматических структур (Н_а) увеличивается у гидрогенизаторов по сравнению с деасфальтизатом, особенно с увеличением температуры гидрокрекинга. Водородная ненасыщенность (отношение Н/С) изменяется незначительно.

При температуре процесса 450 °С смолы гидрогенизата содержат больше незамещенных протонов, связанных с ароматическими углеродными атомами (18,1 против 4,3 %), а также протонов, входящих в состав групп в α-положениях к ароматическим ядрам (27,5 против 14,5 %), чем смолы деасфальтизата. Кроме того, они характеризуются меньшей долей атомов водо-

рода в остальных насыщенных фрагментах молекул, более удаленных от ароматического ядра. Это подтверждает более высокую ароматичность смол гидрогенизата, полученного при 450 °С, что также наглядно видно из рисунка 9 (спектр 4). Ароматические соединения регистрируются в области спектра 6,5-8,0 м.д.

Рассчитаны средние структурные параметры смол деасфальтизата, гидрогенизатов и содержащихся в них ароматических блоков. Количество атомов углерода в ароматических структурах увеличивается, в нафтеновых и парафиновых цепях – уменьшается. При этом количество атомов углерода в замещенных группах, находящихся в β - и γ -положении по отношению к ароматическому кольцу уменьшается, что свидетельствует об уменьшении длины боковой цепи и ее разветвленности.

Молекулы смол деасфальтизата содержат 17-18 колец, из которых 2 – ароматические, 16 – насыщенные. С повышением температуры процесса гидрокрекинга в гидрогенизатах снижается содержание колец до 8,22, из которых 3,36 – ароматические, 4,86 – насыщенные. По расчетным данным молекулы исследуемых смол содержат в среднем один ($m_a = 1,29-1,68$) или два структурных блока, в каждом из которых сконденсированы один-два ароматических кольца ($K_a^* = 1,06-2,18$), включая гетероциклы.

С увеличением температуры уменьшается количество насыщенных соединений $K_{нас}^*$ от 12,34 у деасфальтизата до 3,1 % у гидрогенизата, полученного при температуре гидрокрекинга 450 °С, а также число атомов С в парафиновых фрагментах. При этом степень ароматичности (C_a) увеличивается от 20,0 до 49,1 %.

Таким образом, методом ПМР-спектроскопии с привлечением данных элементного анализа и молекулярных масс изучены структурные характеристики и химизм превращения смолистых веществ деасфальтизата в процессе гидрокрекинга в интервале температур 400-450 °С.

Гидрокрекинг деасфальтизата тяжелого остатка смеси нефтей

обеспечивает его остаточную переработку: гачи и петролатумы, полученные при депарафинизации, могут быть использованы для получения парафина и церезинов.

Также были проведены исследования состава парафинов. С этой целью масляные фракции 300-350 °С, 300-400 °С, полученные при оптимальном режиме 425 °С гидрокрекинга, исследовали на газохроматографическом аппарате “Цвет”, пламенно-ионизационным детектором (ДИП).

Для изучения процесса изокрекинга остаточной масляной фракции из смеси малопарафинистых нефтей использовали промышленный деасфальтизат, полученный из концентрата смеси малопарафинистых нефтей морских месторождений, выкипающий выше 500 °С.

Гидрокрекинг деасфальтизата осуществляли на непрерывно-действующей пилотной установке ОПЗ ИНХП под давлением 5 МПа и температуре 400 °С, при объемной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹ в потоке водорода 1000 л/л сырья с использованием алюмокобальт-молибденового катализатора. Из гидрогенизата деасфальтизата выделяли фракцию, выкипающую выше 400 °С и подвергали гидрированию (II ступень) с использованием промышленного катализатора СГК-1 на венгерской установке при температуре 420 °С, давлении 5 МПа, объемной скорости 0,5 ч⁻¹ и подаче водорода 1000 л/л сырья. Масляную фракцию гидрогенизата, выкипающую выше 400 °С, на III ступени гидрировали при температуре 400 °С, давлении 5 МПа, объемной скорости 0,8 ч⁻¹ и подаче водорода 1000 л/л сырья на двухслойном катализаторе ГМ-85 и КДМ-2. При этом было установлено, что наряду с реакциями гидрирования протекают реакции гидроизомеризации, уменьшается цикличность, наблюдается увеличение доли углеродных атомов в парафиновых цепях, что приводит к уменьшению вязкости масла от 32,62 до 16,06 мм²/с при 100 °С и повышению индекса вязкости до 84 единиц. При этом температура застывания уменьшается от +26 °С до 0 °С. При добавлении 0,5 % депрессатора Viscoplex-5-309 к гидрогенизатам температуру застывания удается снизить от 0 до минус 12 °С. Выход этого масла составляет 73,8 % на деасфальтизат.

Повышение температуры изокрекинга от 400 °С до 420 °С резко отражается на температуре застывания, вязкости, ИВ и других показателях.

Для получения масел с очень низкой температурой застывания и парафина, каталитическую депарафинизацию применяют в сочетании с селективной и депарафинизацией с избирательными растворителями. При этом удалось получить базовые масла I и II групп по API.

Также одним из путей улучшения качества базовых нефтяных масел является компаундирование их с изопарафиновыми углеводородами или синтетическими маслами.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы обессоливания и обезвоживания, а также деасфальтенизации и деметаллизации нефтей и их тяжелых остатков с использованием процесса сверхкритической экстракции. Для исследования были использованы смеси нефтей – Нефт Дашлары, Ширван и Сураханы, смеси малопарафинистых нефтей из месторождения Азери, VII горизонта Булла-дениз и скважина 55 Западного Абшерона, а также тяжелых остатков (мазута и гудронов) из смеси малопарафинистых нефтей. Выявлены условия режима очистки нефтяных образцов от воды, солей, механических примесей, асфальтенов. Процесс проводился в присутствии CO₂ при температуре 35-40 °С и давлении 7,5-7,8 МПа. Энергетическое потребление этого процесса гораздо ниже, чем в существующем процессе в производственных условиях [26, 28, 29].
2. Сверхкритическая экстракция нефти и ее тяжелых остатков (мазута, гудрона) проводилась с применением СК-CO₂ и со-растворителей (н-гептан, спирт, кетон, ионные жидкости (ИЖ), ароматические углеводороды). Сверхкритическая очистка гудрона и его деасфальтизата в присутствии CO₂ или двухфазным растворителем (СК-CO₂ + растворитель) приводит к получению остаточных масел по

схеме: гудрон $\xrightarrow{СК-СО_2}$ деасфальтизация $\xrightarrow{СК-СО_2}$ очистка в 1 или 2 ступени \rightarrow депарафинизация \rightarrow гидрирование.

Полученные масла отвечают требованиям ГОСТ 6411-76 на цилиндрическое тяжелое 52, ISO 6480-2019 на П-28, ТУ 38101312-78 на масло П-40 [34, 51, 55].

3. Изучен химический состав сырья до и после очистки, а также продуктов, выделенных в процессе очистки СК-СО₂. Применение двухфазного растворителя способствует растворению ПАУ в продукте вместе со смолами, но при этом выделяются более четко асфальтены, т.е. ионная жидкость легко образует комплекс с моноциклическими и бициклическими ароматическими соединениями и растворяя конденсированные ПАУ выход рафината составляет 87,67 % (масс.), а количество растворителя уменьшается в 2 раза [30, 34, 39].
4. Разработана технология получения масел, топлив и жидкости с применением сверхкритической очистки нефти и ее тяжелых остатков. Изучен гидрокрекинг указанного сырья под давлением 3-6 МПа и температуре 380-425 °С на промышленных катализаторах Al-Ni-Mo и Al-Co-Mo. Показано, что масла, полученные в процессе гидрокрекинга нефти имеют более высокий индекс вязкости (ИВ 94-205), чем масла гидрокрекинга нефти (ИВ 90-112) и масла гидрокрекинга остатков (ИВ 110-147) [44].
5. Проведена технико-экономическая оценка процесса сверхкритической очистки нефти с помощью СК-СО₂, показавшая, что сравнительные технико-экономические показатели процесса выше, чем в существующем процессе на действующих установках НПЗ. Эффект при переработке 6 млн. т/год нефти может составить 2,3 млн. манатов в год. Показана схема получения остаточного масла (брайтстока) по существующей и предлагаемой технологиям. Экономический эффект составляет 7138 тыс. манатов/год при переработке 89419 т/год гудрона для производства 50 тыс. т/год масел [24, 25].

6. Разработаны научные основы подбора сырья и способа его очистки с целью получения белого масла типа медицинского вазелинового. Изучен химический состав масляных фракций бакинских нефтей (балаханской тяжелой, смесей малопарафинистых и парафинистых нефтей) промышленной выработки с целью подбора сырья для получения белого масла. С помощью УФ-спектроскопии изучена степень очистки и превращения ароматических углеводородов по стадиям получения белого масла с применением различных технологических процессов (олеумной и селективной очистки, двухступенчатого гидрирования). Определены количество и структура ароматических углеводородов, входящих в состав белого масла [1, 2, 4, 10-12, 16, 57, 58].
7. Разработана технология получения технического белого масла из рафинатов двухступенчатым гидрированием на катализаторах Al-Co-Mo и ГР-3 при 340-350 °С, давлении 5 МПа, $V = 0,5 \text{ ч}^{-1}$ и количестве водорода 1000 л/л сырья с последующим ступенчатым контактированием с алюмосиликатным адсорбентом. Проведена оптимизация процесса получения технического белого масла в процессе двухстадийного гидрирования, построена математическая модель и определены оптимальные технологические параметры процесса, обеспечивающие достижение требуемого качества белого масла [5].
8. Разработана технология получения белых масел НМР-12 и медицинского вазелинового с использованием рафината нового совмещенного процесса, включающего депарафинизацию и селективную очистку с применением единого растворителя. Показано, что этот способ значительно упрощает технологию получения белого масла, увеличивает выход целевого продукта и сокращает количество трудноутилизуемых отходов. Включение процесса совмещенной очистки в схему получения белого масла позволяет уменьшить на 16 % количество необходимого олеума и получить масло с содержанием ароматических углеводородов 0,47-0,95 % масс. Показано, что при получении белого масла типа меди-

цинского вазелинового, разработка технологии его получения должна осуществляться, исходя из структурно-группового состава насыщенной части исходного сырья, с целью максимального сохранения высококольчатых, биологически активных – реликтовых углеводородов [58].

9. Разработана технология получения высоковязких масел:
 - типа П-28 и П-40 из гудронов смеси малопарафинистых нефтей и нефти Сангачалы-дениз по схеме деасфальтизация → селективная очистка → депарафинизация → гидроочистка. Определены оптимальные условия всех стадий процесса [17, 61].
 - масел из тяжелого остатка смеси малопарафинистых нефтей, дистиллята Д-11(Нефтяные Камни, Гюнешли и Грязевая Сопка) и тяжелого остатка парафинистых нефтей Сангачалы-дениз с использованием гидрокрекинга под давлением 5-10 МПа и температуре 400-425 °С на катализаторе с содержанием металлов VI и VIII групп. Установлено наличие в гидрогенизатах ценных компонентов для получения масел [3, 6, 9, 19, 61].
10. С помощью метода планирования эксперимента исследовано влияние условий процесса гидрокрекинга – давления, температуры и расхода водорода на выход и качество масляной фракции. Определены оптимальные условия процесса гидрокрекинга деасфальтизата из бакинских нефтей для получения масляных фракций с максимальным выходом – $P = 5,0$ МПа; $T = 400$ °С; H_2 – 800 л/л сырья [8].
11. Исследован групповой химический состав масляных фракций гидрогенизатов и структурно-групповой состав компонентов масляных фракций методами масс-, ПМР- и УФ-спектроскопии. Показано, что если при 400 °С происходят в основном реакции гидрогенолиза и гидродеалкилирования, то с повышением температуры усиливается процесс деструкции молекул сырья. Наибольшим превращениям подвергаются нафтеноароматические и парафиновые углеводороды, в результате чего фракции обогащаются моно- и бициклическими нафтеновыми углеводородами, а также лег-

кими ароматическими углеводородами, что положительно сказывается на их свойствах. Молекулы смол гидрогенизатов содержали в среднем один или два структурных блока, представленных ароматическими кольцами с гетероциклами [52, 54].

12. Разработаны две технологические схемы получения масел из продуктов гидрокрекинга: первая обеспечивает получение из гидрогенизатов рабочих жидкостей (РЖ-3), (РЖ-8) маловязких высокоиндексных (ВИ-4, ВИ-6) и высоковязких индустриальных масел (И-40, цилиндрическое 11, турбинное и др.) [32, 41].
13. Маловязкие масла ВИ-4 и ВИ-6 получены из фракции 300-400 °С путем добавления депрессатора АЗНИИ в количестве 0,3 % без применения процессов селективной очистки и депарафинизации. На основе базовых индустриальных масел серии ВИ-4 и ВИ-6 и композиций присадок разработаны масла типа ИГП-4 и ИГП-6 и после карбамидной очистки получается трансформаторное масло с температурой застывания минус 56 °С.
14. Вторая – основу всесезонного моторного масла и высоковязкого индустриального масла (цилиндрическое 38). Маловязкая основа моторного масла М-4 получена из масляной фракции гидрогенизата, выкипающей при 300-500 °С после ее депарафинизации карбамидом и контактирования депарафинированного масла с отбеливающей землей, а также масле М-4 и композиций присадок разработана всесезонное загущенное масло М-4₃/6В₁, по качеству находящиеся на уровне требований соответствующих стандартов [7, 9, 19].
15. Из гидрокрекинга дистиллята Д-11 получают всесезонные моторные масла М-4₃/6В₁ и М-6₃/10В наряду с базовыми маслами ВИ-4, ВИ-6. Депарафинизацией масляных фракций гидрогенизатов, выкипающих выше 400 и 500 °С, получены высоковязкие масла – vapors, значительно превосходящие по качеству масла из уникальных бакинских масляных нефтей.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Самедова, Ф.И. Влияние способа очистки на химический состав белого масла /Ф.И. Самедова, С.Ю. Рашидова, М.А. Велиев // Азербайджанское нефтяное хозяйство, - Баку: - 1989. №9, - с.43-46.
2. Самедова, Ф.И. Получение белых масел из бакинских нефтей /Ф.И. Самедова, А.М. Касумова, В.М. Алиева, С.Ю. Рашидова // Химия и технология топлив и масел, М.: - 1990. №2, - с.11-13.
3. Рашидова, С.Ю., Алиева, В.М., Жирари, А.М., Самедова, Ф.И. Расширение ресурсов сырья масел за счет тяжелых нефтяных остатков // Химия и технология присадок к смазочным маслам, топливам и смазочно-охлаждающим жидкостям. Тезисы докладов II Республиканской конференции, посвящ. 25-летию Института химии присадок. - Баку: - ноябрь. - 1990, - с. 110.
4. Самедова, Ф.И. А.С. 1809619 (СССР) Способ получения нафтенного масла / Ф.И. Самедова, А.М. Касумова, С.Ю. Рашидова, В.М. Алиева, опубл. №1625889. 07.02.91. Бюл. № 5.
5. Зейналов, Р.И. Оптимизация двухступенчатого гидрирования рафината масляной фракции балаханской тяжелой нефти /Р.И. Зейналов, Ф.И. Самедова, Ш.Ш. Абдуллаев, С.Ю. Рашидова // Химия и технология топлив и масел, - М.: - 1991. №3, - с.4-6.
6. Рашидова, С.Ю. Гидрокрекинг деасфальтизатов нефтяных остатков. /С.Ю. Рашидова, А.М. Жирари, Ф.И. Самедова, А.Г. Гусейнова // Нефть и газ. Известия высших учебных заведений. - Баку: - 1991. №7, - с. 35-39.
7. Жирари, А.М., Рашидова, С.Ю. Основа всесезонного моторного масла из продукта гидрокрекинга гудрона // Тезисы докладов IV научно-технической конференции молодых ученых и специалистов, посвященной памяти Ю.Г. Мамедалиева. - Баку, - 1992, - с. 82-83.

8. Жирари, А.М., Рашидова, С.Ю., Гусейнова, А.Г., Ханкишиев, Р.Р. Определение оптимальных условий процесса гидрокрекинга деасфальтизата Бакинских нефтей с целью получения масляной фракции /А.М. Жирари, С.Ю. Рашидова, А.Г. Гусейнова, Р.Р. Ханкишиев // Ученые записки Азерб. ДНА-Азерб. ГНА, - Баку: - 1993. № 4, - с. 55-58.
9. Рашидова, С.Ю., Жирари, А.М. Изучение вязкостно-температурных свойств масляных фракций гидрогенизата деасфальтизата из смеси малопарафинистых нефтей // Первая Бакинская Международная конференция по нефтехимии. – Баку: - март 22-27, - 1994, - с.123.
10. Рашидова, С.Ю., Кулиев, А.Д. Влияние способа очистки на химический состав белого масла // Тезисы докладов II Бакинской Международной нефтехимической конференции, посвященной памяти академика Ю.Г.Мамедалиева, – Баку: июнь 18-21, -1996, - с.140
11. Samedova, F.I., Rashidova, S.Yu. Production of ecologically pure oils. // Fourth Baku International Congress. – Baku: Azerbaijan Republic. September 23-26, - 1997, - p.21.
12. Самедова, Ф.И., Алиев, Б.М., Рашидова, С.Ю. Зависимость структурно-группового состава белых масел от способа их очистки // Тезисы докладов III Международной конференции по химии нефти, Т.1, - Томск: - 1997. - с.107-108.
13. Рашидова, С.Ю. Химизм превращения смол из деасфальтизата смеси малопарафинистых нефтей при гидрокрекинге / С.Ю. Рашидова, Б.М. Алиев // Азербайджанское нефтяное хозяйство, - Баку: - 1998. №4, - с.47-51.
14. Самедова, Ф.И., Рашидова, С.Ю. Брайтстоки из азербайджанских нефтей // Тезисы докладов III Бакинской Международной Мамедалиевской нефтехимической конференции, - Баку: - октябрь 5-8, - 1998, - с.205.
15. Самедова, Ф.И., Рашидова, С.Ю., Алекперова, Н.Г. Безостаточный гидрокрекинг тяжелых нефтяных остатков азербайджанских нефтей // Тезисы докладов. IV Бакинская Международная Мамедалиевская нефтехимическая конференция, -

- Баку: - сентябрь 19-22, -2000, -с.125.
16. Самедова, Ф.И. Влияние способа выделения на структурно-групповой состав нафтеновых концентратов из нафталанской нефти /Ф.И. Самедова, С.Ю. Рашидова, Б.М. Алиев // Химия и технология топлив и масел, М.: -2001. - №5, - с.29-32.
 17. Самедова, Ф.И. Брайтстоки из азербайджанских нефтей /Ф.И. Самедова, С.Ю. Рашидова //Азербайджанское нефтяное хозяйство, Баку: - 2001. №11, - с.45-50.
 18. Рашидова, С.Ю., Алекперова, Н.Г. Изокрекинг рафинатов остаточных масляных фракций с использованием промышленных катализаторов // Тезисы докладов V Бакинской Международной Мамедалиевской нефтехимической конференции. – Баку: - 3-6 сентября, - 2002, - с.145.
 19. Rashidova, S.Y. Increase of oils and liquids resources by hydrocracking of heavy industrial residue. /S.Y. Rashidova // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, - Баку: -2003. №3(14), - с.26-35.
 20. Səmədova, F.İ. Neft qalıqlarının asfaltensizləşdirilməsi üsulu. Pat. i 20050089. İnformasiya bülleteni 2005, №3 //F.İ.Səmədova, S.Y. Rəşidova, A.M.Qasimova, V.M.Aliyeva
 21. Самедова, Ф.И., Касумова, А.М., Рашидова, С.Ю., Алиева, В.М. Деасфальтизация нефти и ее тяжелых остатков применением процесса сверхкритической экстракции // Тезисы докладов IV Международной конференции «Химия нефти и газа», - Томск: - 2006 г., - с.197-199
 22. Самедова, Ф.И. Новый способ выделения асфальтенов из нефти и ее тяжелых остатков / Ф.И. Самедова, А.М. Касумова, С.Ю. Рашидова, В.М. Алиева // Нефтехимия, - Москва: - 2007. Т.47, №6, с.432-434
 23. Самедова, Ф.И. Очистка нефтей и их тяжелых остатков от асфальтенов и металлов сверхкритической флюидной экстракцией с использованием диоксида углерода / Ф.И. Самедова, С.Ю. Рашидова, А.М. Касумова, А.Д. Кулиев // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, - Москва: - 2008. Т.3, №2, с.52-57

24. Самедова, Ф.И. Сверхкритические флюиды в нефтепереработке / Ф.И. Самедова, А.М. Касумова, С.Ю. Рашидова // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, - Баку: -2008. №3-4,- с.242-243
25. Самедова, Ф.И., Касумова, А.М., Рашидова, С.Ю., Бахшеш, Г.Р. Альтернативный способ подготовки нефти к переработке на установке ЭЛОУ-АВТ НПЗ // Тезисы докладов VII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященной 80-летию Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана, - Баку: -29 сент. – 2 окт., - 2009 г., - с.29
26. Səmədova, F.İ. Neftin atmosfer-vakuum qurğusunda emalı üçün hazırlanması üsulu. Pat. i 20100100. Dövlət reestrində qeyd olunub 21.10.2010. /F.İ. Səmədova, F.T. Rüstəmov, A.M. Qasımova və b.
27. Səmədova, F.İ. İfratkritik flüidlər neft kimyası və neft emalında / F.İ. Səmədova, A.M. Qasımova, S.Y. Rəşidova // Azərbaycan neft təsərrüfatı, - Bakı: - 2010. №2, - s.50-54
28. Самедова, Ф.И. Обезвоживание и обессоливание нефтей на установках ЭЛОУ-АВТ НПЗ с использованием сверхкритического диоксида углерода / Ф.И. Самедова, А.М. Касумова, С.Ю. Рашидова, Г.Р. Бахшеш // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, 2011, т.6, №1, с.13-18
29. Samedova, F.İ. Dehydration and Desalination of Oils Using Supercritical Carbon Dioxide / F.İ. Samedova, A.M. Kasumova, S.Yu. Rashidova, G.R. Bakhshesh // Russian Journal of Physical Chemistry, 2011, Vol.5, №7, p.p. 1076-1079. Periodic Publishing Ltd, 2011
30. Самедова, Ф.И., Ибрагимова, М.Д., Рашидова, С.Ю., Мамедов, Р.Б. Ионно-жидкостные составы в качестве соразвителя СК-СО₂ // Тез. докл. IV Научно-технической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», - Россия: п. Листвянка, озеро Байкал, - 4-7 июля, - 2011, - с. 62
31. Самедова, Ф.И., Касумова, А.М., Рашидова, С.Ю., Алиева,

- В.М. Сверхкритическая экстракция нефти и ее тяжелых остатков с применением СК-СО₂ и соразворителя // Тезисы докладов IV Научно-технической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», - Россия: п. Листвянка, озеро Байкал, - 4-7 июля, - 2011, - с. 88-89.
32. Рашидова, С.Ю., Алиева, В.М., Гаджиева, И.А. Гидрокрекинг смеси малопарафинистых нефтей // Республиканская научная конференция, посвященная 100-летию юбилею академика А.М.Гулиева, Институт Присадок Национальной Академии Наук Азербайджана, - Баку: - 2012, - с. 94.
 33. Самедова, Ф.И. Итоги исследований по применению сверхкритических флюидов в нефтепереработке и нефтехимии / Ф.И. Самедова, А.М. Касумова, С.Ю. Рашидова // Доклады НАНА, - Баку: - 2012. № 4, - с. 34-43.
 34. Səmədova, F.İ., Rəşidova, S.Y., Nəsənova, R.Z., Qasımova, A.M. İkifazlı həlledici ilə yağ fraksiyalarının ifratkritik ekstraksiyası // VIII Bakı Beynəlxalq akademik Y.N.Məmmədəliyev adına Konfransı - 36 oktyabr - 2012, - s. 293-294.
 35. Самедова, Ф.И., Касумова, А.М., Рашидова, С.Ю. Итоги исследований по применению сверхкритического флюида в нефтепереработке и нефтехимии // Тезисы докладов VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, -Баку: - 3-6 октября, - 2012, - с. 21.
 36. Самедова, Ф.И., Касумова, А.М., Рашидова, С.Ю. Итоги исследований по применению сверхкритического флюида в нефтепереработке и нефтехимии // Тезисы докладов VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, -Баку: -3-6 октября, -2012, -с. 21.
 37. Самедова, Ф.И. Улучшение качества нефтяных базовых масел компаундированием с олигомерами пропилена / Ф.И. Самедова, Г.А. Гусейнова, С.Ю. Рашидова, В.М. Алиева // Нефтепереработка и нефтехимия, - М.: - 2013. №1, - с. 36-39.
 38. Səmədova, F.İ., Rəşidova, S.Y., Qasımova, A.M. İfratkritik flüidlərin neft emalı proseslərində istifadə edilməsinə aid

- tədqiqatların nəticələri // I Beynəlxalq Kimya və kimya mühəndisliyi konfransı, - Bakı: -17-21 aprel, -2013, -s. 1010-1013.
39. Самедова, Ф.И. Деасфальтизация тяжелого нефтяного остатка с использованием двухфазной системы «сверхкритический CO₂ – ионная жидкость» /Ф.И. Самедова, С.Ю. Рашидова, А.М. Касумова, А.Д. Кулиев // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, - Москва: - 2013. Т.8, №4, - с. 53-61.
 40. Rəşidova, S.Y., Hüseynova, Q.A., Səmədova, F.İ., Naciyeva, İ.Ə. İfratkritik ekstraksiya prosesinin yağ istehsalı proseslərində istifadə edilməsinin mümkünlünün tədqiqi // Akademik S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi-praktiki konfransının məruzələrinin tezisləri, - Bakı: - 2014, - I cild, - s. 37-38.
 41. Самедова, Ф.И. Пути рационального использования тяжелых нефтяных остатков нефтей Азербайджана /Ф.И.Самедова, С.Ю. Рашидова // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, - Баку: - 2014. №15.4(60), - с. 389-391.
 42. Samedova, F.I. Summary of the monograph of F.I.Samedova “The Application of Supercritical Fluids in Petroleum and Oil Fractions Refining” /F.I. Samedova, R.Z. Gasanova, A.M. Kasumova [et al.] // Voice of Publisher, - USA: - 30 June, 2015. №1, - p. 17-28.
 43. Самедова, Ф.И. Совершенствование процесса получения масла АК-15 на НПЗ «Азернефтяг» / Ф.И. Самедова, Р.З. Гасанова, С.Б. Логманова, С.Ю. Рашидова // Азербайджанское нефтяное хозяйство, - Баку: - 2015. №7-8, - с. 48-51.
 44. Səmədova, F.İ., Rəşidova, S.Y., Hüseynova, Q.A., Naciyeva, İ.Ə. Asfaltsızlaşdırılmış azparafinli neftlərin hidrokrekinqi //Akademik Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda Respublika elmi konfransı Məruzələrin tezisləri, - Bakı: - 13-14 oktyabr, - 2015, - s. 115.
 45. Səmədova, F.İ. Azərbaycan neftlərinin ağır qalıqlarının səmərəli

- emal yolları / F.İ. Səmədova, S.Y. Rəşidova // Azərbaycan neft təsərrüfatı, - Bakı: - 2015. №10, - s. 41-42.
46. Самедова, Ф.И., Рашидова, С.Ю. Пути рационального использования тяжелых нефтяных остатков нефтей Азербайджана // Тезисы докладов IX Бакинской Международной Мамедалиевской нефтехимической конференции. – Баку: - 4-5 октября, - 2016, - с. 112.
 47. Səmədova, F.İ., Rəşidova, S.Y., Hüseynova, Q.A. və b. Az parafinli neftlərin qarışığından alınan mazutun ifrat kritik ekstraksiyası // Neftkimyası üzrə IX Bakı Beynəlxalq Məmmədəliyev Konfransı, - Bakı: - 4-5 oktyabr, -2016, - s. 119.
 48. Səmədova, F.İ., Rəşidova, S.Y., Abdullayev. E.Ş. [və b.] Bakı neftlərindən baza motor yağlarının alınmasının nəticələri // AMEA-nın akademik M. Nağıyev adına –Katalitik və Qeyri-üzvi kimya institutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı, - Bakı: -15-16 noyabr, - 2016, - s. 340-341.
 49. Rəşidova, S.Y., Səmədova, F.İ., Hüseynova, Q.A. [və b.] Asfaltsızlaşdırılmış azparafinli neftlərdən alınan mazutun hidrokrekinqi // B.Q. Zeynalovun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neftkimya sintezi və mürəkkəb kondensləşmiş sistemlərdə kataliz” mövzusunda beynəlxalq elmi-texniki konfrans, - Bakı: - 29-30 iyun- - 2017, - s. 39.
 50. Rəşidova, S.Y., Səmədova, F.İ., Hüseynova, Q.A., Hacıyeva, İ.Ə. Neft qalıqlarının hesabına yanacaq komponentlərinin resurslarının artırılması // Professor S.Ə.Sultanovun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Yanacaqlar, yanacaq komponentləri, xüsusi təyinatlı mayelər, yağlar və aşqarlar” mövzusunda Respublika elmi-texniki konfransı, - Bakı, - 3 oktyabr, - 2017, - s. 11.
 51. Rəşidova, S.Y. Az parafinli neftlərin qalıqlarından Braytstokların alınması. /Müasir təbiət və iqtisad problemləri // Beynəlxalq elmi konfrans (International scientific conference) I hissə (volume 1), - Bakı: - 04-05 may, - 2018, - s. 302-303.
 52. Рашидова, С.Ю. Исследование продуктов гидрокрекинга деасфальтированного гудрона. / С.Ю. Рашидова // Нефтепе-

- переработка и нефтехимия, - М.: - 2018. №6, - с. 12-15.
53. Rəşidova, S.Y. Qalıq yağ fraksiyaların hidroizokrekinqi // Akademik Murtuza Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Nağıyev qıraətləri” Beynəlxalq konfransı, - Bakı: - 30-31 oktyabr, - 2018, - s. 71.
 54. Рашидова, С.Ю. Исследование смол продуктов гидрокрекинга деасфальтированного гудрона /С.Ю. Рашидова //Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, - М.: - 2019. №5, - с. 16-21.
 55. Rəşidova, S.Y. Neft və onun ağır qalıqlarının ifratkritik CO₂ – aseton (n-heptan) flüidi ilə ekstraksiyası / S.Y. Rəşidova // Azərbaycan neft təsərrüfatı, - Bakı: - 2019. №8, - s. 48-50.
 56. Rəşidova, S.Y. Neftin ifratkritik ekstraksiyası prosesində əlavə həlledicilərin rolu // АМЕА-nın akademik Y.Н.Мəmmədəliyev adına Neft-Kimyа Prosesləri İnstitutunun 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Müasir kimyanın aktual problemləri” mövzusunda Beynəlxalq elmi konfrans, - Bakı: - 2-4 oktyabr, - 2019, - s. 94.
 57. Алиева, С.Г. Получение белых минеральных масел из Балаханской масляной нефти / Алиева, С.Г. С.Ю. Рашидова, С.Э. Абдуллаев // Технологии нефти и газа, - Москва: - 2019. № 4, - с. 15-18.
 58. Рашидова, С.Ю. Исследование состава и свойств белых масел, полученных различными методами. / С.Ю. Рашидова // Нефтепереработка и нефтехимия, М.: -2020. № 1, - с. 45-51.
 59. Abassov, V.M. Xam neftlərin struktur-qrup tərkibləri, xüsusiyyətləri və onlarda gedən fotokimyəvi və termiki çevrilmələr /V.M. Abasov, Cəfərova R.Ə., Ü.C. Yolçuyeva, Ç.Q. Salmanova, G.S.Muxtarova, Z.Z. Ağaməliyev, S.Y. Rəşidova, A.M. Məmmədov – Bakı: “Müəllim” nəşriyyatı, - 2020. – 257 s.
 60. Rashidova, S.Y. The ways of rational use of heavy oil residues of Azerbaijan oil // Сборник трудов международной Научно-практической конференции «Science and technology research», Россия, г.Петрозаводск:- 2022,- с. 19-22.
 61. Рашидова, С.Ю. Гидрокрекинг деасфальтизата из парафинистой нефти Сангачалы-дениз // Материалы XII международ-

ной конференции «Химия нефти и газа», - Россия, г. Томск: - 2022, -с. 272-273.

62. Рашидова, С.Ю., Гусейнова Г.А., Гаджиева И.А. Подготовка нефтей к переработке с использованием СК-СО₂ // Международная конференция, посвященная 95-летию юбилею академика А.Х. Мирзаджанзаде, Россия, г. Уфа: - 24-27 августа 2023, с. 68-70.
63. Рашидова С.Ю., Гусейнова Г.А. Использование сверхкритических флюидов для интенсификации процессов очистки нефтей и нефтяных фракций // Материалы XIII международной конференции «Химия нефти и газа», – Россия, Томск: – 2024, с. 262-263.



Памяти выдающегося ученого, заслуженного деятеля науки, член-корреспондента Национальной академии наук Азербайджана, доктора технических наук, профессора Самедовой Фазили Ибрагим гызы, посвятивший свою жизнь изучению химии азербайджанских нефтей, усовершенствованию процессов очистки масляных фракций с применением процесса сверхкритической экстракции и гидрокрекинга, а также получению белых и смазочных масел

Защита диссертации состоится «30» май 2025 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета ED 1.17, действующего на базе Института Нефтехимических Процессов МНО Азербайджанской Республики

Адрес: AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов МНО АР.

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте Института Нефтехимических Процессов МНО АР

Автореферат разослан по соответствующим адресам «30» апрель 2025 года

Подписано в печать: 28.04.2025

Формат бумаги: А5

Объём: 79600

Тираж: 70 экземпляров