

**Akademik Y.H.Məmmədaliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu
Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti**

**V.M.Abbasov, E.Ş.Abdullayev, S.Ə.Məmmədخانova, M.M.Abbasov,
C.İ.Musayev, Y.C.Ağazadə, Z.Z.Ağamalıyev, F.Ə.Əmirov**

**NEFT MƏHSULLARININ TƏMİZLƏNMƏ
TEKNOLOGİYASI**

Bakı – 2015

Texniki redaktor: *K.M.Bağirov*

Korrektor: *M.M.Əmirova*

**V.M.Abbasov, E.Ş.Abdullayev, S.Ə.Məmmədxanova, M.M.Abbasov,
C.İ.Musayev, Y.C.Ağazadə, Z.Z.Ağamalıyev, F.Ə.Əmirov**

NEFT MƏHSULLARININ TƏMİZLƏNMƏ TEXNOLOGİYASI
Dərs vəsaiti, “Nərgiz” nəşriyyatı, Bakı, 2015. 216 səh.

Oxuculara təqdim olunan dərs vəsaiti 2314.01- Neft kimyası, 3303.01- Kimya texnologiyası və mühəndisliyi, 3321.01 - Neft-qaz-daş kömür emalı və texnologiyası, 3349.01 - Qaz emalı proseslərinin kimyası və texnologiyası ixtisasları üzrə doktoranturaya qəbul imtahanları, minimum imtahanları verənlər üçün nəzərdə tutulmuşdur. Ondan kimya mühəndisliyi, mühəndis-texnoloq ixtisasları üzrə bakalavr və magistr təhsili alan tələbələr də dərs vəsaiti kimi istifadə edə bilər.

ISBN 978-9952-440-44-7

© “Nərgiz” nəşriyyatı, Bakı-2015

Giriş. FƏNNİN MƏZMUNU, NEFT EMALI SƏNAYESİNDƏ ROLU VƏ PERSPEKTİVLƏRİ HAQQINDA

Hazırda dünyada neft məhsullarının insan həyatında rolu çox böyükdür. Neft məhsulları yanacaqlar, yanacaq komponentləri, həlledicilər, neft kimya sintezi üçün xammal kimi böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Lakin qeyd olunan məhsulların keyfiyyətinə və istismar xassələrinə ciddi tələblər qoyulur və əksər hallarda adi emal prosesləri ilə alınan məhsullar bu tələbləri ödəmir. O da nəzərə alınmalıdır ki, dünyanın müxtəlif ölkələrində, hətta eyni ölkənin müxtəlif neft yataqlarında çıxarılan neftlər olduqca müxtəlifdir və bu müxtəlifliyə səbəb onların struktur-qrup tərkibi, asfalt-qətran birləşmələri və digər heteroatomlu birləşmələrin iştirakı və miqdarıdır. Bu səbəbdən də müxtəlif neftlərdən oxşar keyfiyyətli neft məhsulları almaq problemi uzun illər boyu alimlərin və mühəndislərin tədqiqat obyektinə olmuş, olduqca orjinal texnoloji proseslər işlənib hazırlanmış və tətbiq olunmuşdur.

Neft emalı məhsullarının keyfiyyətinin yüksək olmasını təmin edən texnoloji proseslər arasında təmizlənmə prosesləri xüsusi yer tutur. Bu fikirləri əsaslandırmaq üçün onu qeyd etmək kifayətdir ki, neftlərdə qətranlar, asfaltenlər, oksigenli, azotlu birləşmələr, aromatik karbohidrogenlər var ki, bunlar da neft məhsullarının keyfiyyətini pisləşdirən komponentlərdirlər və neft məhsullarından səmərəli üsullarla çıxarılmaları tələb olunur.

Neft məhsullarında bərk parafinlərin və ümumiyyətcə parafinlərin olması da bir çox hallarda arzuolunmaz keyfiyyət göstəriciləri yaradır.

Ətraf mühitin mühafizəsində və məhsulların keyfiyyətinə tə-

ləblərin getdikcə sərtləşməsi vaxtilə səmərəli sayılan təmizlənmə proseslərinin yeniləşməsini, daha az enerji tutumlu olmasını, daha səmərəli olmasını tələb edir.

Xarakterinə görə təmizlənmə prosesləri kimyəvi və fiziki-kimyəvi olmaqla iki qrupa bölünür. Bu proseslərin hansının istifadə üçün seçilməsi konkret xammalın tərkibindən, keyfiyyəti pisləşdirici komponentlərin miqdarından, son məhsulların keyfiyyətlərinə qoyulan tələblərdən asılı olur.

Neft emalı üzrə hazırlanan mühəndis-texnoloqlar neft məhsullarının təmizlənmə proseslərinin elmi-nəzəri əsaslarını, mexanizmini, onları şərtləndirən amillərin mahiyyətini mükəmməl bilməlidirlər. Eyni zamanda bilməlidirlər ki, bu proseslərin ümumi prinsipləri olsa da istifadə olunan xamalların xarakterinin geniş intervalda dəyişməsi proseslərin müəyyən hədd daxilində modifikasiyasını tələb edir.

Neftin emalı sxemində neft məhsullarının təmizlənmə prosesləri xüsusi əhəmiyyət kəsb edir və bu prosesləri mükəmməl öyrənmədən kamil neft emalı mühəndisi olmaq mümkün deyil.

Qeyd edək ki, neft məhsullarının təmizlənməsi prosesləri qədər, təmizlənmənin yan məhsullarının istifadə istiqamətlərinin də öyrənilməsi mühümdür.

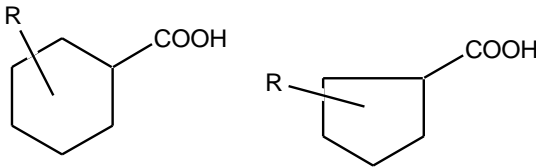
Təmizləmə proseslərini yaratmaq və daha keyfiyyətli məhsullar almaq üçün keyfiyyəti pisləşdirən komponentlər, onların fiziki-kimyəvi xassələri haqqında kifayət qədər məlumat olmalıdır. Bu baxımdan neftin tərkibindəki komponentlər haqqında aşağıdakı məlumatları bilmək lazımdır.

Neftlərdə oksigenli birləşmələr əsasən üzvi turşular və fenollar ilə təmsil olunurlar. Bundan başqa tərkibində karbon,

hidrogen, azot və kükürd olan və oksigenə malik qətran birləşmələrdə neftlərin tərkibində olur.

Qeyd edək ki, neftlərin tərkibində olan turşular qarışığı əvvəllər olduğu kimi naften turşuları adlandırılmır. Bu turşular qarışığı təbii neft turşuları adlanır. Bu onunla əlaqədardır ki, neftlərdə olan turşular təkcə naften turşularından ibarət olmayıb normal və izo quruluşlu yağ sırası turşularla naften turşularının qarışığından ibarətdir.

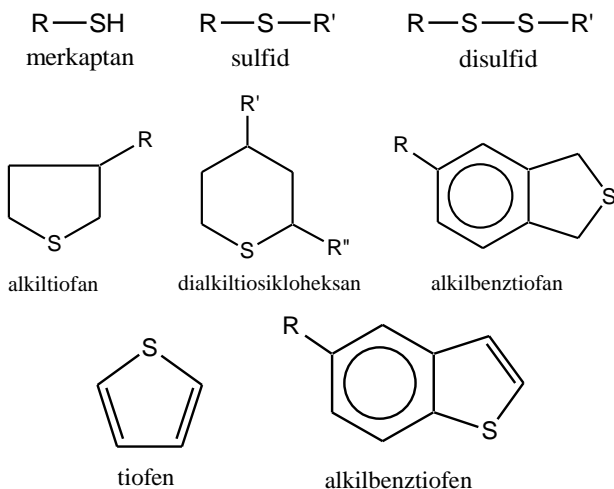
Naften turşuları o turşulardır ki, həmin turşuların molekulunda karboksil qrupu bir başa doymuş həlqəyə birləşmiş olsun:



Qeyd edək ki, benzin fraksiyalarında əsasən normal quruluşlu yağ sırası turşular, kerosin fraksiyasında normal və izoquruluşlu yağ sırası turşular üstünlük təşkil edir, naften turşuları bu turşularla müqayisədə bir o qədər də çox olmur. Neft fraksiyalarının qaynama temperaturu artıqca onlarda olan üzvi turşuların balansında naften turşuları üstünlük təşkil edir. Neft məhsullarında, xüsusən də aviasiya kerosinində təbii neft turşularının olması arzuolunan deyil, belə ki, bu turşular avadanlıqların güclü korroziyasına səbəb olur.

Ayrı-ayrı neftlərin tərkibində kükürlü birləşmələrin (merkaptanlar, sulfidlər, disulfidlər, tiofenin, tiofanın və tiosikloheksanın törəmələri) miqdarı geniş intervalda dəyişir. Qeyd edək ki, neftlərdə kükürdün miqdarı 0,05-dən 5,3%-ə qədər, nadir hallarda 10%-ə qədər olur. Hətta bəzi neftlərdə kükürd sərbəst kükürd şəklində də olur.

Neftlərdə olan kükürlü birləşmələrin bəzilərinin quruluşları aşağıda verilir:

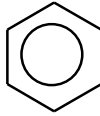


Neft məhsullarında kükürlü birləşmələrin olması olduqca arzuolunmazdır. Aktiv kükürlü birləşmələr metalların korroziyasına səbəb olur. Yanacaqlarda kükürlü birləşmələr olduqda yanma zamanı kükürd dioksid (SO_2) əmələ gəlir ki, o da mühərriki korroziyaya uğradır, eyni zamanda ciddi ekoloji gərginlik yaradır.

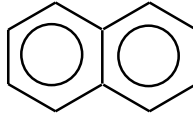
Neftlərdə azotlu birləşmələr adətən 0,3%(kütlə)-yə qədər, nadir hallarda 1,8%-ə qədər olur. Neftlərdə azot əsasən qətran-asfalten birləşmələrin tərkibində olur.

Neftin qovulması zamanı bu birləşmələr parçalana bilirlər və bu zaman azotlu birləşmələr əmələ gəlir ki, onlar da neft fraksiyalarının tərkibinə keçirlər. Neftlərin azotlu birləşmələri iki əsas qrupa bölünürlər: azotlu əsaslar və “neytral” (zəif əsasi) birləşmələr.

Aşağı və orta fraksiyalarda olan azotlu əsaslar piridinin və xinolinin əsasən alkil və ya sikloalkil törəmələridir.

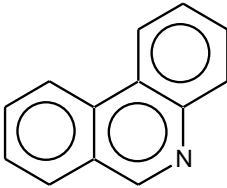


piridin

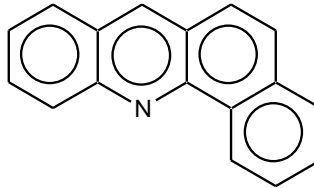


xinolin

Neftin yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarında benzoxinolinlər və benzoakridinlər indentifikasiya olunmuşdur, məsələn:



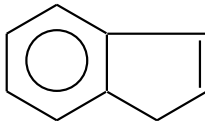
3,4-benzoxinolin



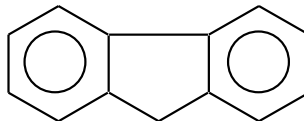
1,2-benzoakridin

Neftdə olan azotlu əsaslar onda olan azotlu birləşmələrin ümumi miqdarının 20-40%-i miqdarında ola bilər.

Neytral (zəif əsas) azotlu birləşmələrə indolun və karbazolun törəmələri:

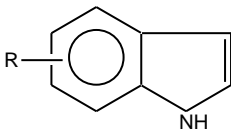


indol
NH

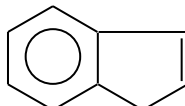


karbazol
NH

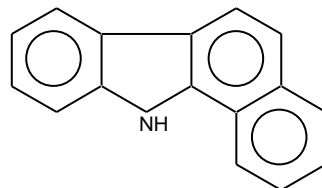
Benzol nüvəsində və azot atomunda alkil radikallarına malik birləşmələr:



NH

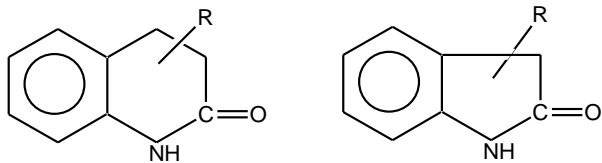


NR

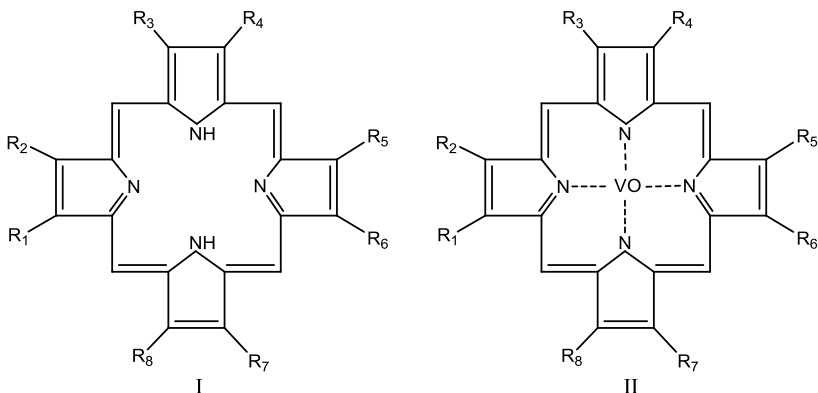


NH

Aromatik o-aminturşuların siklik amidləri (laktamlar):



Pirrol fraqmentinə malik porfirinlər



Porfirinlər qanın rəng verən maddəsi olan hemoqlobin və xlorofillə anoloji struktura (I) malikdir, amma onların molekullarında qanda olan hemin kimi kompleks əlaqələnmiş dəmir və xlorofildə olduğu kimi maqnezium yoxdur. Bu metalların əvəzinə porfirinin strukturunda kompleks əlaqələnmiş nikel və vanadium olur (sonuncu VO^{+2} şəklində) (II).

Neftlərdə qətran-asfalten birləşmələrin miqdarı müxtəlifdir və yüksək qətranlı neftlərdə 40%-ə qədər ola bilər.

Neytral qətranlar qatı, özüllü, boz rəngli maddələrdir. Onların molekul kütlələri 400-1800 arasında, asfaltenlərin molekul kütləsi 1800-2500 arasında olur.

Aromatik və naften əsaslı neftlərdə qətran-asfalten birləşmələrinin miqdarı daha çox olur. Qətranlar yağlarda yanacaq

distillatlarında həqiqi məhlullar əmələ gətirirlər, asfaltenlər isə ağır neft qalıqlarında kolloid vəziyyətində olurlar.

Neft məhsullarının keyfiyyətini pisləşdirən komponentlərdən biri də aromatik karbohidrogenlər, xüsusən də çox nüvəli aromatik karbohidrogenlərdir. Bu karbohidrogenlər yanacaqlarda olduqda yanacağıın bir sıra istismar keyfiyyətləri pisləşir. Belə ki, onlar tam yanmırlar, daha hisli alovla yanırırlar, bu karbohidrogenlərin bir hissəsi yanmadan tüstü qazları ilə birlikdə atmosferə atılırlar və atmosferdə bir neçə saat aerosol şəklində havada qalaraq insan sağlamlığına mənfi təsir edir və ətraf mühiti çirkləndirirlər.

Yanacaqlarda olan çox həlqəli aromatik karbohidrogenlər yanacaqlar saxlanma zamanı müxtəlif çevrilmələrə məruz qalaraq yanacaqda pis həll olan irimolekullu birləşmələr əmələ gətirirlər ki, onlar da yanacaq filtirlərinin tutulmasına, nəticədə yanacağıın yanma kamerasına verilməsində fasilələrə səbəb olur ki, bu da bir çox hallarda qəzalara səbəb olur.

Mühərrik yağlarında aromatik karbohidrogenlərin, xüsusən də çox nüvəli aromatik karbohidrogenlərin olması təkcə soyuducu-yağlayıcı funksiyasını icra edən yağın yox, həm də bu yağın istifadə olduğu mühərrikin istismar müddətini azaldır.

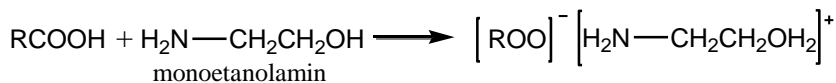
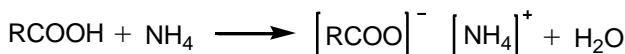
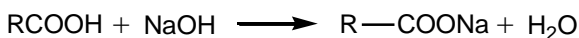
Qeyd olunanlar onu göstərir ki, neft məhsullarının istismar keyfiyyətini artırmaq üçün onların arzuolunmaz komponentlərdən təmizlənməsi olduqca böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu baxımdan neft məhsullarının təmizlənməsi üsullarının öyrənilməsi kimya mühəndisləri üçün çox vacibdir.

I. NEFT MƏHSULLARININ TƏRKİBİNDƏ ARZUOLUNMAZ BİRLƏŞMƏLƏRİN XÜSUSİYYƏTLƏRİ, ONLARIN MƏNFİ CƏHƏTLƏRİNİN ELMİ ƏSASLANDIRILMASI

Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi neft məhsullarının arzuolunmaz komponentləri oksigenli, azotlu, kükürlü birləşmələr, o cümlədən qətran-asfalten birləşmələrdir. Bu birləşmələrin arzuolunmazlığının səbəbləri müxtəlifdir və onlar ayrı-ayrılıqda təhlil olunmalıdır.

İlk növbədə təbii neft turşuları haqqında məlumatları müzakirə etməliyik. Bu həm də ona görə vacibdir ki, bəzi neftləri bu turşularla zəngindir və onlar həm texnoloji qurğuları korroziyaya uğradır, həm də alınan məhsulların keyfiyyətini pisləşdirir.

Neft turşuları müxtəlif üzvi turşuların qarışığından ibarət olub, geniş qaynama intervalına malikdirlər. Bu turşular qələvilərlə və əsası xassəli aminlərlə asanlıqla reaksiyaya girərək suda həll olan duzlar və komplekslər əmələ gətirirlər:



Qeyd etmək lazımdır ki, alınan duzlar karbohidrogenlərlə emulsiya əmələ gətirdiyindən ayrılma prosesində əmələ gələn məhlulda həmin turşuların duzları və ya kompleksləri ilə yanaşı karbohidrogenlər də olur. Odur ki, təbii neft turşularını neft məhsullarından ayırarkən elə etmək lazımdır ki, məhlulda karbohidrogenlər maksimum dərəcədə az olsun.

II. NEFT MƏHSULLARININ TƏMİZLƏNMƏSİ ÜSULLARI HAQQINDA ÜMUMİ İZAHATLAR

İnkişaf etmiş ölkələrdə qarışıqların ayrılma proseslərinə ümumi istifadə olunmuş enerjinin 7%-i düşür.

Neft məhsullarını təmizləmədən, yüksək keyfiyyətli məhsulların alınması faktiki olaraq mümkün deyil. Odur ki, bu məhsulların alınma texnologiyalarında təmizləmə texnologiyaları xüsusi yer tutur.

Təmizləmə proseslərinə ekstraksiya, ekstraktiv və azetrop rektifikasiya, absorbsiya, ekstraktiv kristallaşdırma, kristallaşdırma, adduktiv kristallaşdırma, adsorbsiya, termiki diffuziya, membranlardan keçməklə diffuziya aiddir.

Ekstraksiya.

Ekstraksiya neft məhsulunda olan arzuolunmaz komponenti ayırmaq üçün selektiv həlledici iştirakı ilə həyata keçirilən prosesdir. Bu proses selektiv həlledicilərin ayrılmalı olan komponentlərlə qarşılıqlı təsirinin müxtəlif enerjilərinə əsaslanır. Nəticə olaraq A və B ayrılmalı olan komponentlər və C həlledici olduqda A-C və B-C sistemlərinin qeyri ideallığına əsaslanır.

Qeyri-elektrolit məhlullarında molekullararası qarşılıqlı təsir ekstraksiya proseslərinin yaradılmasında nəzərə alınmalıdır. Molekullararası qarşılıqlı təsir müxtəlif əlamətlər üzrə təsnif olunur:

- 1) qarşılıqlı təsir enerjisinin qiyməti – güclü, orta və zəif (uyğun olaraq >100 , $10 \div 100$ və <10 kkal/mol);
- 2) təsir radiusu – yaxın və uzaqdan təsir;
- 3) eyni zamanda təsir edən molekulların sayı – kollektiv və cütlük;

- 4) istiqamətlənməyə görə – həcmi və lokal;
- 5) təbiətdə yayılmasına görə – universal və spesifik.

O qarşılıqlı təsir uzaqdan təsir adlanır ki, qarşılıqlı təsirdə olan molekullar bir-birindən elə məsafədə yerləşir ki, onların elektron buludlarının bir-birini örtməsinə nəzərə alınmaq olar. Onlara itələmə qüvvələri və kimyəvi əlaqələr aiddir.

Molekullar arası yaxından təsir itələnməsi əsasən molekullar yaxınlaşdıqda elektronların kinetik enerjisinin artması səbəbindən baş verir. Yaxından təsir itələnməsi enerjisini ifadə etmək üçün Born və Mayerin təklif etdiyi eksponensial funksiya istifadə oluna bilər:

$$E = C \cdot e^{\frac{-r}{\varphi}}$$

r -molekulların mərkəzləri arasındakı məsafə; C və φ -empirik sabitlər. Elektroneytral molekullar üçün $\varphi \approx 0,2A^\circ$

Molekullar arasında təsir edən cəzibmə qüvvələrinə Van-der-Vaals qüvvələri və spesifik qarşılıqlı təsir qüvvələri – hidrogen əlaqələri və elektronların donor-akseptor tipində təsirləri aiddir. Van-der-Vaals qarşılıqlı təsir uzaqdan təsir, zəif, həcmi, kollektiv və universal təsir kimi qəbul olunur. Ümumi halda Van-der-Vaals qarşılıqlı təsiri üç effektdən yararır: istiqamətlənmə (və ya dipol-dipol), induksiya (dipol-induksiya olunmuş dipol) və dispers (“london” qarşılıqlı təsiri).

Polyar həlledicilərin karbohidrogenlərlə qarşılıqlı təsiri zamanı istiqamətləndirici qarşılıqlı təsir bir qayda olaraq molekulların ümumi qarşılıqlı təsir enerjisində hiss olunmalıdır, çünki, karbohidrogen molekullarında dipol momenti sıfıra bərabər və ya yaxındır.

İduksiya qarşılıqlı əlaqə molekullar arasında o vaxt baş verir

ki, heç olmasa onlardan biri sabit elektrik momentinə malik olur, qeyri-polyar molekulda elektron sıxlığının yenidən paylanması baş verir və istiqamətlənmiş dipol momenti induksiya olunur. İnduksiyalı qarşılıqlı təsirin enerjisi **Debay tənliyi** ilə ifadə olunur:

$$E_{ind.} = -\frac{\alpha_1 \cdot m_2^2 + \alpha_2 \cdot m_1^2}{r^6}$$

α_1, α_2 -molekulların polyarlaşmasıdır.

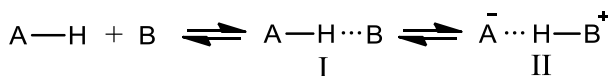
Əgər polyarlaşmış molekul qeyri polyardırsa (məsələn, benzol və ya n-heksan), onda tənlik sadələşir:

$$E_{ind.} = -\frac{\alpha_1 \cdot m_2^2}{r^6}$$

Cəzbtmənin dispersiya qüvəsi istənilən molekul, o cümlədən qeyri-polyar molekul arasında da yaranır. Elektron sıxlığının dəyişməsi nəticəsində istənilən molekulda virtual (ani) dipollar yaranır ki, onlar da bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

Qeyri-elektrolitlərin məhlullarının və mayələrin xassələrinə molekulun elektron buludlarının örtülməsi zamanı yaranan spesifik qarşılıqlı təsir daha çox təsir edir.

Mütəhərrik hidrogen atomunun iştirakı ilə yaranan spesifik qarşılıqlı təsir – hidrogen əlaqəsi daha yaxşı tədqiq olunmuşdur:



Hidrogen əlaqəsinin stabilliyi A—H qrupundakı hidrogen

atomunda artıq müsbət yükün qiymətindən və B atomu ətrafındakı elektron sıxlığının qiymətindən asılıdır. İstənilən atom A ola bilər, amma daha çox elektrona qohumluğu güclü olan atomlar (F, Cl, O, N, S, P). B atom kimi də istənilən atomlar, həmçinin arenlərin, alkinlərin, alkenlərin, $-C\equiv N$ qrupunun π -orbitalları ola bilər.

Üzvi birləşmələrin molekullarını hidrogen əlaqəsi əmələ gətirməyə görə 4 sinifə bölmək olar:

- 1) Həm proton donoru, həm də akseptoru kimi iştirak edə bilən molekullar üç ölçülü hidrogen əlaqələri toru əmələ gətirir (çox atomlu spirtlər və fenollar, aminturşular, su və s.);
- 2) Həm proton donoru, həm də akseptoru kimi iştirak edən bifunksional molekullar (spirtlər, birli- və ikili aminlər, oksimlər, karbon turşuları və s.);
- 3) Yalnız proton akseptoru kimi iştirak edən molekullar (efirlər, ketonlar, aldehidlər, üçlü aminlər, nitrillər, piridinlər və digər **aproton** dipolyar həlledicilər);
- 4) Yalnız proton donoru kimi iştirak edən molekullar (karbohidrogenlərin hallogenli törəmələri).

Karbohidrogenlərin polyar məhlullarda aktivlik əmsalı karbohidrogenlərin quruluşundan asılıdır.

Karbohidrogenin molyar həcmi (və ya karbon atomlarının sayı) artıqca eyni homoloji sıraya aid olan karbohidrogenlərin polyar həlledicidə aktivlik əmsalı artır.

Karbohidrogen sistemlərinə münasibətdə polyar həlledicilərin selektivliyi həlledicilərin kimyəvi quruluşundan asılıdır.

Doymuş və aromatik karbohidrogenlərdən ibarət olan sistemdə həlledicinin selektivliyinə π -komplekslərinin yaranması səbəbindən yaranan donor-akseptor əlaqəsi güclü təsir edir. Bu təsir

həlledicinin selektivliyinin 70-90%-ə qədərini təşkil edir.

Məhlulun komponentlərinin aktivlik əmsalları temperaturdan asılıdır.

Temperatur artıqca istənilən sistemin qeyri ideallığı azalır, selektiv həlledicidə ayrılan komponentlərin aktivlik əmsallarının qiymətləri bir-birinə yaxınlaşır və həlledicinin selektivliyi azalır.

Bu səbəbdən selektiv həlledicilər iştirakı ilə ayrılma proseslərinin imkan daxilində aşağı temperaturda aparılması məqsədəuyğundur. Lakin temperaturu optimallaşdırarkən komponentlərin həlledicidə həll olmaları, sistemin özüllüyü, kontakt qurğularının faydalı iş əmsalına təsiri, soyuducu agent kimi suyun istifadəsi kimi məhdudiyətlər nəzərə alınmalıdır.

Ekstraksiyalı rektifikasiya.

Aziotrop rektifikasiya üsulu ilə komponentlərin ayrılması zamanı ayırıcı agent (aziotrop əmələ gətirən komponent) elə seçilir ki, onlar komponentlərin biri və ya quruluşları yaxın olan komponentlər qrupu ilə müsbət azeotrop əmələ gətirsin. Azeotropiya hadisəsini əvvəllər kimyəvi birləşmələr əmələ gəlməsi ilə izah edirdilər. Lakin bu doğru deyil.

Azeotrop qarışıqlar müxtəlif amillərə görə fərqləndirilir:

- komponentlərin sayına görə – iki və çoxkomponentli;
- maye fazaların miqdarına görə – homo- və heteroazeotroplar;
- tərkibinə görə – adi və tangensial (sonuncularda komponentlərdən birinin qatılığı vahidə yaxınlaşır).

Təzyiq artıqca azeotropların və fərdi maddələrin qaynama temperaturları yüksəlir, odur ki, təzyiqin dəyişməsi prosesin temperaturunun dəyişməsinə bərabərdir. Azeotrop rektifikasiyada istifadə olunan ayırıcı agentə aşağıdakı tələblər qoyulur:

1. Ayrılan komponent nisbətdə yüksək qrup selektivliyi olmalıdır ki, azeotropun qaynama temperaturu həlledici ilə azeotrop qarışıq əmələ gətirməyən komponentlərin qaynama temperaturlarından kəskin fərqlənsin. Əgər ayırıcı agent hər iki komponent ilə azeotroplar əmələ gətirsə, onda onun yüksək selektivliyində azeotropların qaynama temperaturları əsaslı fərqlənəcəkdir.
2. Ayırıcının qaynama temperaturu ayrılan komponentlərin qaynama temperaturlarından çox fərqlənməməlidir. Əks halda seçilmiş həlledici xammalın komponentləri ilə azeotrop qarışıqlar əmələ gətirə bilməz. Adətən ayırıcı həlledicinin qaynama temperaturu ayrılan maddələrin qaynama temperaturlarından 40-50°C-dən çox fərqlənir.
3. Yaxşı olar ki, həlledici yüksək olmayan buxarlanma istiliyinə malik olsun.
4. Azeotrop əmələ gətirən komponent prosesdə yenidən istifadə olunmaq üçün asan regenerasiya olunmalıdır.
5. Azeotrop əmələ gətirən komponent ayırıcı agentlərə qoyulan ümumi tələblərə cavab verməlidir: termiki və hidrolitik stabil olmalıdır, aparatların korroziyasına səbəb olmamalıdır, az zəhərli olmalıdır, partlayış təhlükəli olmamalıdır, asan tapılan xammal əsasında sənaye miqyasında istehsal olunmalıdır.

Absorbsiya.

Absorbsiya qaz qarışığının həll olan komponentlərinin maye absorbent ilə seçici udulmasına əsaslanan qaz qarışıqlarının ayrılma prosesidir. Absorbentdən udulmuş maddələrin ayrılması ilə gedən əks proses **desorbsiya** adlanır. Absorbsiya və desorbsiya rektifikasiyada olduğu kimi diffuziya prosesləridir. Onlar arasında

fərq ondan ibarətdir ki, rektifikasiya zamanı qarşılıqlı təsirdə olan maye və buxar axınları komponentlərini mübadilə edirlər, absorbent isə qaz qarışığının komponentləri ilə müqayisədə uçucu deyil və absorbsiya zamanı diffuziya birtərəfli gedir – qaz axımından mayeyə, desorbsiya prosesində isə əks istiqamətdə.

Neft və qaz emalı sənayesində absorbent kimi aşağıdakılar istifadə olunur: qeyri-polyar həlledicilər (benzin və ya kerosin-qazoyl fraksiyaları, benzin fraksiyasının riforminqinin stabil katalizatoru)- təbii və yanaşı neft qazlarından benzin komponentlərinin ayrılması üçün, katalitik riforminqin hidrogenli qaz qarışığında C₂-C₆ karbohidrogenlərin miqdarını azaltmaq üçün; polyar həlledicilər (dietilenqlikol, trietilenqlikol) – karbohidrogen qazları qurutmaq üçün; fiziki polyar həlledicilər, xemosorbentlər (etanolaminlər) və ya onların qarışığı – təbii və yanaşı neft qazlarından hidrogen sulfid və digər turş komponentləri ayırmaq üçün; polyar həlledicilər, məsələn, N-metilpirrolidon – təbii qazın oksidləşdirici pirolizi məhsullarından asetilenin ayrılması və təmizlənməsi üçün.

Ekstraktiv kristallaşdırma.

Ekstraktiv kristallaşdırma selektiv həlledicilər istifadə etməklə kristallaşdırma prosesidir. Əlavə olunan həlledici bir neçə funksiyaları yerinə yetirə bilər. O, **evtetik** sistemindən komponentlərdən birini ekstraksiya edə bilər və beləliklə evtetik temperaturdan aşağı temperaturda maye fazanın mövcudluğunu təmin edə bilər. Həlledici həmçinin ana məhlulun özüllüyünü aşağı salmağa xidmət edir ki, bu da filtrləmə sürətini artırmağa və ya maye fazanı tam ayırmağa imkan verir və bu halda da həlledicinin rolu bərk kristallik fazadan mayenin bir hissəsini ekstraksiya etməkdən ibarətdir.

Ekstraktiv kristallaşdırma yağ fraksiyalarını parafinsizləş-

dirmə zamanı və çoxhəlqəli arenlərlə heteroatomlu birləşmələr qarışığından antrasenin ayrılmasında daha geniş istifadə olunur.

Adi kristallaşdırma.

Yaxın kimyəvi quruluşlu birləşmələrin kristallaşma temperaturaları (məsələn, izomerlərin, yaxın homoloqların) kristallik qəfəsdə molekulların yerləşmə sıxlığından asılıdır. Belə ki, benzolun kristallaşma temperaturu $+5,5^{\circ}\text{C}$, daha az simmetrik olan toluolun kristallaşma temperaturu 100°C aşağıdır (mənfi 95°C). O-, m- və p-ksilolların kristallaşma temperaturları uyğun olaraq mənfi 25°C , mənfi 48°C və 13°C -dir. Bu ona görə belədir ki, daha simmetrik p-ksilol molekullarının kristal qəfəsində yerləşmə sıxlığı daha yüksəkdir.

Karbohidrogen sistemləri üçün maye və bərk faza arasında iki tip tarazlıq mümkündür:

- a) Evtetik tip faza diaqramlı;
- b) Bərk məhlul tipində faza diaqramlı;

Bərk və maye fazanı tam ayırmaq praktiki olaraq mümkün deyil: kristallarda səthə adsorbsiya hesabına müəyyən miqdarda ana məhlul qaçılmaz olaraq qalır. Eyni zamanda kristalların boşluqlarında və məsamələrində də ana məhluldan qalır. Evtetik sistemlərdə bir kristallaşdırma pilləsində fərdi komponenti ənazı nəzəri olaraq ayırmaq olar. Bərk məhlul tipində sistemlər üçün bu mümkün deyil.

Adduktiv kristallaşdırma.

Üç növ adduktlar və komplekslər fərqləndirilir:

- 1) Molekullar arasında güclü spesifik qarşılıqlı təsir nəticəsində əmələ gələn molekulyar birləşmələr. Məsələn, pikrin turşusunun naftalinin homoloqları və çoxhəlqəli arenlərlə bərk kompleksləri.

- 2) Kristal qəfəsində kanallar şəklində boşluqları olan tunel tipli komplekslər. (xüsusi halda karbamidin n-alkanlarla adduktu).
- 3) Kristal qəfəsində qəfəs formasında boşluqları olan **klarat** birləşmələri: əgər “qonağın” ölçüləri və forması “ev sahibinin” strukturunda qəfəsin ölçülərinə uyğun gəlirsə, onda bərk adduktlar əmələ gələ bilər.

Adsorbsiya.

Neft və qaz emalı sənayesində ayırmanın adsorbsiya prosesləri kifayət qədər geniş istifadə olunur.

Adsorbsiya bərk adsorbentlər tərəfindən qaz halında və ya maye maddələrin udulma prosesidir. Xam malın tərkibinə daxil olan udulan maddə **adsorbentiv**, adsorbsiya olunmuş vəziyyətdə **adsorbat** adlanır. Fiziki adsorbsiya və xemosorbsiya fərqləndirilir. Fiziki adsorbsiya dispersiya istiqamətlənmə və induksiya Van-der-Vaals qüvvələri hesabına baş verir. Fiziki adsorbsiyanın istiliyi kondensləşmə temperaturuna yaxındır və 80-120 kCoul/mol-dan yüksək olmur. Udulan komponentin xemosorbsiyası zamanı həmin molekullar adsorbent ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olur; xemosorbsiya istiliyi yüzlərlə kCoul/mol olur.

Maddələrin adsorbsiya olunması onların təbiətindən, həmçinin adsorbentin təbiətindən və strukturundan, onun məsamələrinin ölçülərindən və xüsusi səthindən asılı olur. Xüsusi səth adsorbent səthinin inkişaf ölçüsüdür – adsorbentin vahid kütləsinə düşən səthdir, m^2/q . Adsorbentlərin aşağıdakı tip məsamələri fərqləndirilir:

- effektiv radiusları 0,5-1,5 nm, ümumi həcmi $0,5 \text{ sm}^3/q$ -a qədər olan mikroməsamələr;
- 1,5-dən 100-200 nm-ə qədər olan mezoməsamələr, onların xüsusi səthi $10-400 \text{ m}^2/q$ olur, mezoməsamələr maddələrin

mikroməsamələrə nəql olunduğu əsas yollardır;

- effektiv radiusları 100-200 nm-dən böyük olan makroməsamələr. Onların xüsusi səthləri kiçikdir – $0,5-2 \text{ m}^2/\text{q}$, aktiv kömürlərdə makroməsamələrin həcmi $0,2-0,8 \text{ sm}^3/\text{q}$ olur.

Aktiv kömürlərin strukturları onların alınması üçün istifadə olunan ilkin xammaldan asılıdır: hindqozunun qabığı istifadə olunduqda mikroməsamələr üstünlük təşkil edir, daş kömürdən aktiv kömür aldıqda mezoməsamələr, oduncaq istifadə etməklə aldıqda isə makroməsamələr üstünlük təşkil edir.

Adsorbsiya tutumu X (və ya adsorbsiya kəmiyyəti) 1q adsorbentin udduğu adsorbat mollarının sayıdır, mol/q (və ya $\text{q}/100\text{q}$, və ya q/sm^3).

Adsorbatın paylanma əmsalı:

$$K = \frac{X}{C}$$

C -həcmi fazada – xammalda komponentin qatılığıdır.

Adətən K 10^1-10^6 intervalında və daha yüksək olur. Ayrılma əmsalı iki ayrılan komponentlərin paylanma əmsallarının nisbəti kimidir.

Bərk adsorbentlərin strukturları daha intensiv güc sahələrini lokallaşdırmağa və istiqamətləndirməyə imkan verir.

Qeyri müntəzəm kristallik qəfəsli və qeyri bircins məsaməli adsorbentlər (aktiv kömürlər, sliqogellər, aktiv alüminium oksid) və nizamlı kristallik quruluşlu, müəyyən ölçülüvə onların giriş pəncərələrini birləşdirən məsaməli adsorbentlər – seolitlər və ya molekulyar ələklər, həmçinin karbon molekulyar ələklər, məsaməli şüşələr və s.

Termiki diffuziya.

Termiki diffuziya hadisəsinin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, bir

neçə komponentdən ibarət qarışıqda temperatur qradienti olduqda qatılıqların qradienti yaranır. Bu hadisə 1856-cı ildə Lyudviq tərəfindən kəşv olunmuşdur. O, U şəkilli boruya 0°C-də doymuş natrium sulfat məhlulu doldurmuşdur. O borunu çevirərək bir dirsəyini buza, digərini qaynayan suya salmışdır. Müəyyən vaxtdan sonra soyuq dirsəkdə duz kristalları çökmüşdür. Başqa sözlə, termiki diffuziya hesabına bu dirsəkdə ifrat doymuş məhlul əmələ qəlmişdir.

Termodiffuziya hadisəsi unudulmuş, sonra yenidən kəşv olunmuşdur, amma 1938-ci ildə termodiffuziyya kalonu kəşv olunana qədər istifadə olunmamışdı. Termodiffuziya kalonları aralarında 0,25-0,5 mm boşluq olan iki **koaksial** silindirlərdən ibarətdir. Ayrılmalı olan qarışıq silindirlər arasındakı fəzaya yerləşdirilir, silindirlərdən biri soyudulur, digəri qızdırılır.

Bu zaman komponentlərdən bəzilərinin molekulları soyuq divara və ya soyuq silindrə doğru yerini dəyişir və konveksiya nəticəsində aşağı düşür, digər komponentlərin molekulları isə qaynar silindrə doğru hərəkət edir və kalonkanın yuxarı hissəsində toplanır və tarazlıq yarandıqdan sonra oradan kənarlaşdırıla bilər. Termodiffuziyanın aşağıdakı qanunauyğunluqları var:

- daha çox karbon atomları olan və qaynama temperaturu daha yüksək olan karbohidrogen soyuq divara doğru hərəkət edir;
- eyni qaynama temperaturuna malik olduqda daha az mol həcminə malik olan komponent soyuq divara istiqamətlənir;
- eyni mol həcmi və qaynama temperaturuna malik olduqda soyuq divara molekulunun səthi daha az olan komponent istiqamətlənir.

Birinci faktorun təsirini azaltmaq üçün 25-50°C-lik neft fraksiyaları termodiffuziyalı ayrılmağa məruz qoyulur. Bəzən

fraksiyalar əvvəlcədən alkan-sikloalkan hissəsinə və aromatik karbohidrogenlərə və heterosiklik birləşmələrə malik fraksiyaya ayrılır. Doymuş karbohidrogenlərin termiki diffuziyası zamanı kalonkanın yuxarı hissəsində alkanlar toplanır, orta fraksiyalarda – mono- və bisikloalkanlar, kalonkanın aşağı hissəsində isə yuxarıda qeyd olunan ikinci və üçüncü faktora uyğun olaraq poli-sikloalkanlar toplanır. Beləliklə, termodiffuziya üsulu aşağıdakı mürəkkəb məsələləri bu və ya digər dərəcədə uğurlu həll etmək olar:

- yaxın qaynama temperaturuna malik sikloalkanları və izoquruluşlu alkanları ayırmaq (məsələn, qaynama temperaturları cəmi $0,24^{\circ}\text{C}$ fərqlənən sikloheksan və 2,4-dimetil pentan qarışığını);
- sis-trans izomerlərin ayrılması, məsələn, sis-trans dekalinlər, sis- və trans- 1,2-dimetilsikloheksanlar.

Aromatik karbohidrogenləri, heterosiklik birləşmələri və qətranları ayırdıqda kalonkanın aşağı hissəsində qətranlar toplanır, orta hissədə heterosiklik birləşmələr və polisikloarenlər, kalonkanın yuxarı hissəsində isə monosikloarenlər toplanır.

Əgər kalonkanın daxili borusuna vint xətti üzrə naqıl sarsınarsa, parazit konveksiya təsiri azalır (yəni axan mayenin hərərəti özü ilə aparması azalır). Ayrılma dərəcəsi aşağıdakı tənlik üzrə hesablanıla bilər:

$$P = \frac{\eta_a - \eta_y}{\eta_1 - \eta_2} \cdot 100$$

η_a və η_y kalonun aşağısında və yuxarisında mayələrin şüasındırma əmsalları $\eta_1 - \eta_2$ -təmiz komponentlərin şüasındırma əmsallarının fərqiçdir.

Spiral sarğı istifadə edildikdə sis-, trans dekalinlərin ayrılma

dərəcəsi 10 və daha çox dəfə artır. Daxili silindri $0,2-2,5 \text{ s}^{-1}$ tezliklə fırlanan rotor diffuziya kalonu istifadə etdikdə də anoloji ayrılma dərəcəsi əldə olunur. Rotor kalonunun və spiral sarınmış kalonun çatışmazlığı odur ki, stasionar vəziyyətin yaranma müddəti artır ki, bu da bir qayda olaraq onlarca saat həddində olur.

Termodiffuziyanın çatışmazlıqları: tarazlığın yaranması üçün uzun zaman tələb olunması, az məhsuldarlıqlı olması.

Membrandan keçməklə diffuziya.

Membrandan keçməklə diffuziya üsulunun müxtəlif variantları hələ XVII-XIX əsrlərdə kəşv olunmuşdu. Məhlul və həlledicini ayıran arakəsmədən keçməklə diffuziya-osmos hadisəsi Parisdə 1748-ci ildə fizika professoru, abbat (katolik kilsəsinin başçısı) J.Nolle tərəfindən kəşv olunmuşdu. İçərisində çaxır olan qab heyvan mənşəli təbəqə ilə sıx bağlanır və suya yerləşdirilir. Bir müddətdən sonra təbəqə çırılır, belə ki, su ondan keçməklə diffuziya edir və qabın daxilində təbəqə cırılana qədər təzyiq artır.

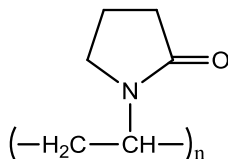
1831-ci ildə fizika professoru Mitçell qaz qarışıqlarının rezin membranlardan keçməklə diffuziyası əsasında qazların ayrılma üsulunu kəşv etmişdir.

Dializ - kiçik molekullu əlavələrin kolloid sistemlərdən və yüksək molekullu birləşmələrin məhlullarından kənarlaşdırılması üsuludur. Bu üsulda istifadə olunan membranlar kiçik molekulları və ionları buraxır, kolloid hissəcikləri və makromolekulları buraxmır. Bu üsul ilk dəfə 1854-cü ildə T.Qrex tərəfindən istifadə olunub.

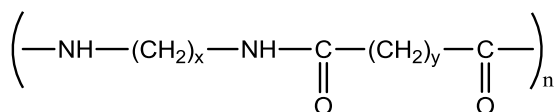
1870-ci ildə T.Qrex membranlarının keçiriciliyi və selektivliyinin izahını verdi ki, bu da 50 il sonra avtomobil şinlərindən havanın, dirijabl təbəqəsindən helium və hidrogen sızması problemini həll etməyə imkan verdi.

1866-cı ildə hidrogenin palladium membrandan keçməsi hadisəsi aşkar olunmuşdur. Polimer membran kimi aşağıdakılar istifadə olunur:

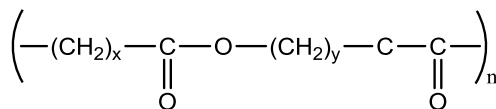
polivinilpirrolidin



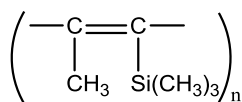
poliamidlər



mürəkkəb poliefirlər



polimetilsililpropen



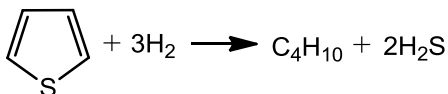
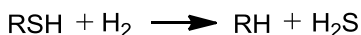
Qarışıqları ayırmaq üçün həmçinin silisium üzvi, sellüloz membranlar, kvars şüşədən membranlar, metalların ərintisindən və saxsı materialından membranlar istifadə olunur.

Membran proseslərinin əhəmiyyətli istifadə istiqamətlərindən biri də katalitik riforminq, hidrotəmizləmə və bir sıra digər proseslərin qazlarından hidrogenin ayrılması üsuludur.

III. NEFT MƏHSULLARININ KİMYƏVİ PROSESLƏRİN TƏTBİQİ İLƏ TƏMİZLƏNMƏSİ

Neft və neft məhsullarının təmizlənməsinin kimyəvi metodları hidrogenləşmə, sulfolaşma, kondensləşmə və s. reaksiyaları zamanı komponentlərin müxtəlif reaksiya qabiliyyətlərinə əsaslanır.

Belə ki, neft fraksiyalarını və neft məhsullarını heteroatomlu birləşmələrdən təmizləmək üçün hidrotəmizləmə prosesi geniş istifadə olunur. Neft məhsullarında olan kükürlü birləşmələr – merkaptanlar, sulfidlər, disulfidlər, tiofenin alkil- və benzotörəmələri və hidrogen sulfiddir. Bu birləşmələr alümonokobaltmolibden katalizator iştirakı ilə destruksiyaya məruz qalır. Çevrilmələr aşağıdakı reaksiya tənlikləri üzrə gedir:



Qeyd edək ki, yuxarıda qeyd olunan kükürlü birləşmələrin arasında merkaptanlar, dialkilsulfidlər, tiaskikanlar, disulfidlər nisbətən daha yüksək reaksiya qabiliyyətlidirlər, tiofen və benzotiofenin törəmələri isə hidrogenolizə az sürətlə uğrayırlar (cədvəl 3.1)

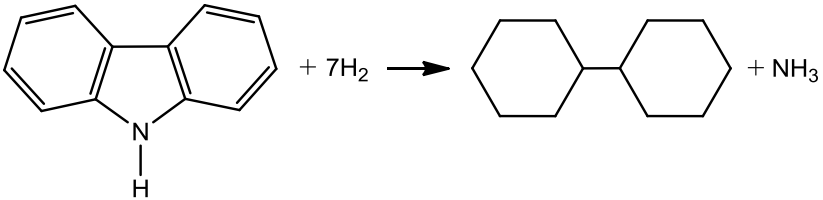
Cədvəl 3.1.

Dizel fraksiyalarının kükürlü üzvi birləşmələrinin tərkibi və onların hidrogenolizinin benzotiofenə nəzərən ($K=1$) sürəti

Kükürlü üzvi birləşmələr	Kükürdün miqdarı (ümumi kükürdə nəzərən), %	Reaksiya qabiliyyəti əmsalı (k)
Merkaptanlar	0,8-6	7
Sulfidlər	41-49	3,8-4,1
Disulfidlər	0,4-2	3,2
Alkil tiofenlər	47-60	2,0

Dibenzotiofenin 4,6-dialkil törəməsi xüsusilə zəif hidrogenoliz qabiliyyəti ilə fərqlənir.

Azotlu birləşmələr hidrotəmizləmə prosesləri şəraitində parçalanırlar və nəticədə karbohidrogen ilə yanaşı ammoniak əmələ gəlir:



Dizel fraksiyalarının və vakuum hidrotəmizləmə və hidrozənginləşdirmə proseslərində azotlu birləşmələr kükürlü birləşmələrə nəzərən daha pis kənarlaşdırılır. Belə ki, vakuum qazoylunun hidrotəmizlənməsi zamanı ($T=355^\circ\text{C}$, $P=42$ atm, $\text{H}_2/\text{xammal}=493\text{nm}^3/\text{m}^3$) azot 0,126%-dən 0,067%-ə qədər azalır, azotlu birləşmələrin konversiyası cəmi 46,8% kükürlü birləşmələrin isə

90,2% olur. Neft fraksiyalarında olan azotlu birləşmələrinin əlaqələrinin qırılma enerjisi 103 kkaloriya yaxın olub kükürlü üzvi birləşmələrin molekullarında əlaqələrin qırılma enerjisindən xeyli çoxdur.

Azotlu əsaslar katalizatorların turş mərkəzlərini blokladırır və hidrotəmizləmə prosesinin effektivini azaldır.

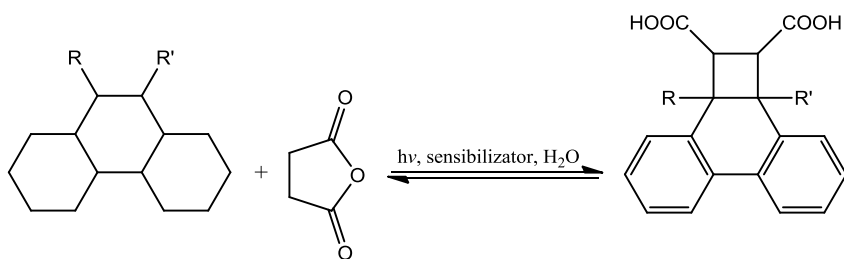
Neft fraksiyalarının hidrotəmizlənməsi zamanı aromatik karbohidrogenlərin qismən hidrogenləşməsi baş verir, amma nəcib metallara malik olmayan katalizatorların aktivliyi aşağı olur. Bununla yanaşı hidrosulfidsizləşdirmə və arenlərin hidrogenləşməsi reaksiyalarında optimal parametrlər (P,T) uyğun gəlmir. Odur ki, məsələn, dizel yanacağına təkə kükürdün yox, həm də arenlərin miqdarını xeyli azaltmaq üçün hidrogenləşdirmənin iki pilləli prosesi təklif olunmuşdur. Hər bir mərhələ üçün fərqli katalizator və optimal parametrlər təklif olunmuşdur.

Doymamış karbohidrogenlər aromatik karbohidrogenlərdən fərqli olaraq hətta atmosfer təzyiqində də asanlıqla hidrogenləşir.

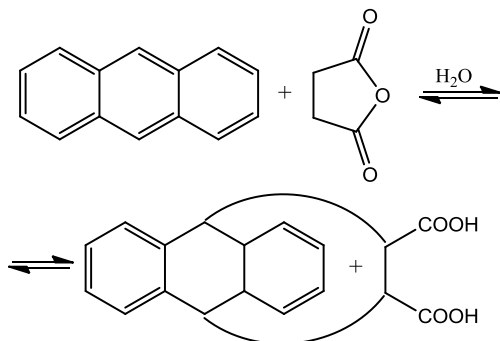
Fraksiya tərkibi ağırlaşdıqca (benzin fraksiyası→dizel fraksiyası→vakuüm qazoylu) onların heteroatomlu birləşmələrdən və çoxhəlqəli arenlərdən təmizlənmə məsələsi çətinləşir: hidrogenləşmə üsulları ilə çətin kənarlaşdırıla bilən dibenzotiofenlərin, azotlu əsasların, çoxnüvəli arenlərin miqdarı artır. Ksilolun izomerlərinin və etil benzolun ayrılma üsulu sulfolaşma və əmələ gələn sulfoturşuların hidrolizi reaksiyalarındakı sürət fərqlərinə əsaslanır. m-Ksilolun sulfolaşma reaksiyalarının sürətindən böyükdür. Bunun səbəbi odur ki, hər iki metil qrupu molekulda razılaşdırılmış istiqamətləndirməni təmin edir. m-Ksilolsulfoturşunun hidrolizin sürəti də böyükdür. Pilləli sulfolaşdırma və

əmələ gələn sulfoturşuların pilləli hidrolizi (tədricən temperatur və sulfat turşusunun qatılığı artırılmaqla) aparılmaqla əvvəlcə m-ksilol, sonra ardıcıl olaraq digər izomerlər ayrılır.

Neft fraksiyalarından fenantren sırası karbohidrogenləri ayırmaq üçün malein anhidridi ilə fotokondensləşmə reaksiyası istifadə olunur:



Doqquz və onuncu vəziyyətlərdə əvəzedicilərin olması adduktların çıxımının artmasına səbəb olur, lakin bu əvəzləyicilər böyük həcmə malik olduqda fəza maneələri səbəbindən reaksiya məhsulunun çıxımı azalır. Antrasen və onun homoloqları malein anhidridi ilə hətta qaranlıqda da reaksiyaya girirlər:



Benzol və naftalinin törəmələri malein anhidridi ilə

reaksiyaya girmir. Odur ki, fraksiyanı əvvəlcə qaranlıqda malein anhidridi ilə işləyərək antrasen sırası karbohidrogenlər ayrılır, sonra isə işığın təsiri ilə fenantren və onun bəzi homoloqları ayrılır. Lakin fenantrenin törəmələrinin malein anhidridi ilə adduktlarının çıxımı cəmi 40% təşkil edir.

Turşular və qələvilərlə də kimyəvi təmizləmə aparılır ki, bu ayrı başlıqda şərh olunacaqdır.

**IV. HİDROTƏMİZLƏMƏ PROSESİ, ONUN FİZİKİ VƏ
KİMYƏVİ CƏHƏTDƏN ƏSASLANDIRILMASI.
YÜKSƏK ÖZÜLLÜKLÜ YAĞ FRAKSİYALARININ
HİDROKREKİNQİ.
YAĞ İSTEHSALI ÜÇÜN HİDROKREKİNQ QURĞUSUNUN
TEXNOLOJİ SXEMİ**

**4.1. Neft xammalının zənginləşdirilməsinin – katalitik
hidrogenləşmə proseslərinin nəzəri əsasları və texnologiyaları**

**4.1.1. Hidrogenləşmə proseslərinin inkişafının tarixi haqqında
qısa məlumat**

İlk dəfə olaraq 1927-ci ildə Almaniyada qətran və kömürün “destruktiv hidrogenləşməsi” prosesi sənaye miqyasında tətbiq olunmuş, bir qədər sonra anoloji qurğular (neft xammalından süni maye yanacaqlar almaq məqsədilə) İngiltərədə işə salınmışdır.

Bərk yanacaqların katalitik və qeyri-katalitik hidrogenləşməsi sahəsində ilk tədqiqat işləri XX əsrin əvvəllərində Fransada P.Sabate, Rusiyada V.M.İpatev və Almaniyada F.Berqius tərəfindən aparılmışdır.

Kömürün destruktiv hidrogenləşməsi qurğuları bahalı avadanlıqlara malik və çoxpilləli mürəkkəb proses idi. Proses yüksək təzyiqdə (30-70 MPa) və temperaturda (420-500°C) aparılırdı. Əvvəllər az aktiv və ucuz, regenerasiya olunmayan dəmir katalizatorundan istifadə olunurdu, sonralar proses aktiv volfram sulfid əsaslı katalizator üzərində aparılırdı. İstifadə olunan hidrogen

dəmirin su buxarına təsirindən alınır, proses çox bahalı, az məhsuldarlıqlı idi.

Müharibədən sonrakı illərdə nəhəng neft yataqlarının kəşfi və dünyada neft hasilatının sürətlə artırılması nəticəsində kömürdən mühərrik yanacağı alınması prosesləri öz sənaye əhəmiyyətini itirdi (neft yanacaqları ilə müqayisədə rəqabət qabiliyyətini itirdiyinə görə).

Öz növbəsində, sürətlə inkişaf edən neft emalında katalitik proseslər (əvvəlcə yanacaq fraksiyalarının hidrotəmizlənməsi, sonra yüksək temperaturda qaynayan distillatların və neft qalıqlarının destruktiv hidrogenləşməsi) geniş istifadə olunmağa başladı.

Hidrokrekinq prosesi mülayim təzyiqdə (3-20 MPa) hidrogenin və katalizatorun az miqdarında aparılır. Amma bu prosesdə ucuz neft xammalının, kömürün hidrogenləşməsi ilə müqayisədə daha yüksək çevrilməsi əldə olunur. Bundan başqa, yalnız hidrokrekinq ilə reaktiv yanacaqları və yüksək indeksli sürtgü yağları almaq mümkündür. Hidrozənginləşdirmə proseslərinin məqsədi olduqca müxtəlifdir. Mühərrik yağları hidrotəmizləməyə məruz qalır ki, kükürdün, azotun, oksigenin, arsenin, halogenlərin, metalların hetero-üzvi birləşmələri kənarlaşdırılsın, doymamış karbohidrogenlər hidrogenləşdirilsin və bununla da, onların istismar xassələri yaxşılaşdırılsın. Xüsusi halda, hidrotəmizləmə imkan verir ki, yanacaqların korroziya aktivliyi, çöküntü əmələ gətirməyə meyilliliyi və ətraf mühitə atılan zərərli qazların miqdarı azaldılsın. Benzin fraksiyalarının dərin hidrotəmizlənməsi o məqsədlə aparılır ki, platin riforminq katalizatorlarının karbohidrogen olmayan birləşmələrlə zəhərlənməsinin qarşısı alınsın. Katalitik krekinqin xammalı olan vakuum qazoyunun hidrokükürdsüzləşdirilməsi

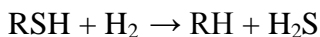
nəticəsində krekinq məhsullarının çıxımı və keyfiyyəti yaxşılaşır, kükürd oksidləri ilə atmosferin çirklənməsi azalır.

Neft yağlarını şəffaflaşdırmaq, koklaşmanın, turşuluğun və emulsiyalaşmanın azaldılması üçün bu yağlar dərin olmayan hidrokükürdsüzləşməyə cəlb olunur. Yüksək özlülüklü yağ xammalının solvent ilə təmizlənməsinin (məsələn, deasfaltizatın) hidrokrekinq ilə əvəz olunması, yüksək özlülük indeksinə (105-dən çox) malik yağ almağa imkan verdi. Hidrotəmizlənmiş yağ məhsulları rənglərinə, stabilliklərinə, iyinə, qarışıqların icazə verilən miqdarına, digər ekoloji və istismar göstəricilərinə görə standartın tələblərinə cavab verir.

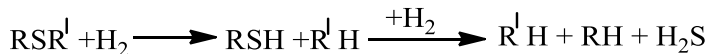
4.1.2. Xammalın heteroüzvi birləşmələrinin hidrogenoliz reaksiyalarının kimyası, termodinamikası və kinetikası

Hidrozənginləşdirmə proseslərində hetero-üzvi birləşmələrin hidrogenolizi C-S, C-N, C-O əlaqələrin qırılması, heteroatomların və neft xammalının karbohidrogenlərində əmələ gələn ikiqat əlaqələrin hidrogenləşməsi nəticəsində baş verir. Bu zaman kükürd, azot və oksigen uyğun olaraq H_2S , NH_3 və H_2O şəklində ayrılır, xammalda olan doymamış birləşmələr parafin karbohidrogenlərinə qədər hidrogenləşir. Proseslərin şəraitlərindən asılı olaraq polisiklik aromatik karbohidrogenlərin və qatran-asfaltın birləşmələrin qismən hidrogenləşməsi və hidrokrekinqi mümkündür. Xammalın metal-üzvi birləşmələri parçalanır və ayrılan metallar katalizatorun üzərinə çökür.

Kükürlü üzvi birləşmələrin hidrogenolizi. Merkaptanlar hidrogen sulfidə və uyğun karbohidrogenlərə hidrogenləşir:



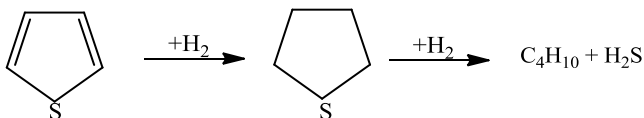
Sulfidlər merkaptanlardan keçməklə hidrogenləşir:



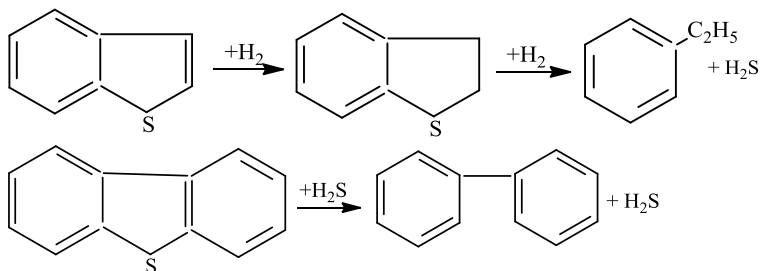
Disulfidlər analogi olaraq hidrogenləşir:



Siklik sulfidlər, məsələn, tiofan və tiofen uyğun alifatik karbohidrogenlər əmələ gətirməklə hidrogenləşir:

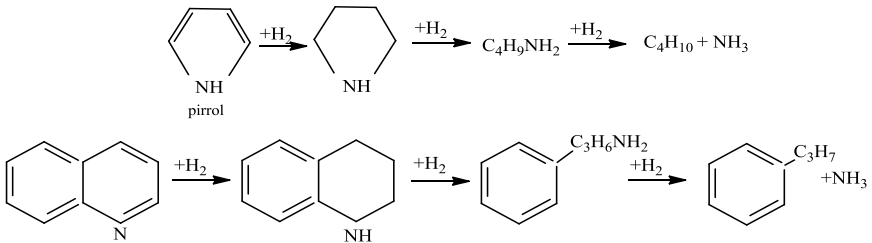


Benz- və dibenztiofenlər aşağıdakı sxem üzrə hidrogenləşir:



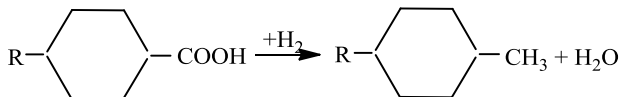
Azot-üzvi birləşmələrin hidrogenolizi. Neft xammalında azot, əsasən heterosikllərdə pirrol və piridin törəmələri şəklində

olur. Onların hidrogenləşməsi ümumilikdə sulfidlərin hidrogenləşməsi ilə anoloji gedir:



Oksigenli birləşmələrin hidrogenolizi. Yanacaq fraksiyalarında oksigen spirtlər, efirlər, fenollar və neft turşuları tipində birləşmələr şəklində ola bilər. Qazoyl fraksiyalarında və neft qalıqlarında oksigen, əsasən körpü əlaqələrində və polisiklik aromatik birləşmələrin və neftin qətran-asfalten birləşmələrinin sikllərində olur.

Oksigenli birləşmələri hidrogenləşdirdikdə uyğun karbohidrogenlər və su əmələ gəlir:



Heteroatomlu birləşmələrin hidrogenolizi ekzotermikdir, həcm dəyişmədən və ya doymamış heteroatomlu birləşmələrin hidrogenolizi zamanı (məsələn, tiofenin törəmələri) həcm azalması ilə gedir və daha yüksək ekzotermik effektə malikdir və bütün hallarda heteroatomlu üzvi birləşmələrin hidrogenolizi termodinamiki olaraq aşağı temperaturdadır. Təzyiq ya qaz fazada fraksiyaların tarazlığına təsir etmir, ya da hidrogenoliz məhsullarının əmələ gəlməsinə şərait yaradır.

Temperatur artdıqca hidrogenoliz reaksiyalarının tarazlıq sabiti azalır, bu hal tiofen və onun törəmələri üçün daha güclüdür. Bununla belə, praktikada işlədilən temperatur intervalında reaksiyaların tarazlığı, tiofen müstəsna olmaqla, bütün hetero-üzvi birləşmələr üçün tamamilə sağa doğru yerini dəyişir. Tiofenlər üçün termodinamiki məhdudiyət hiss olunacaq dərəcədə olduğundan, hidrogenləşməni yüksək aktivliyə malik katalizatorlar üzərində, aşağı temperaturlarda aparmaq lazımdır.

Aşağıda tiofenin 4 MPa təzyiqdə, stexiometrik miqdarda hidrogenin iştirakı ilə müxtəlif temperaturlarda hidrogenolizin tarazlıq dəriniyi verilir:

Temperatur , K	500	600	700	800
°C	227	327	427	527
Hidrogenoliz dərəcəsi, % kütlə	100	99,8	99,0	98,6

Xammal kimi istifadə olunacaq ilkin benzində kükürdün miqdarı 200-1000 milyon⁻¹ olduqda, müasir katalitik riforminqdə istifadə olunacaq hidrotəmizlənmiş benzində kükürdün qalıq miqdarı $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ -dan çox olmamalıdır (təmizlənmə 99,8% təşkil edir). Beləliklə, hidrogenolizin belə dəriniyini təmin etmək üçün proses 350°C-dən aşağı temperaturda aparılır.

Hidrogenoliz reaksiyasının kinetikasına hetero-üzvi birləşmələrin tipi və quruluşu güclü təsir edir. Ümumilikdə hidrogenolizin sürəti

tiofenlər < tiofanlar < sulfidlər < disulfidlər < merkaptanlar sırası üzrə artır. Aromatik və sikloparafin həlqələrinin sayının kükürd-üzvi birləşmə molekulunda artması ilə onların hidrogenoliz

reaksiyasına girmək qabiliyyəti azalır. Belə ki, eyni şəraitlərdə tiofen, benzotiofen və dibenzotiofen üçün hidrogenolizin nisbi sürəti uyğun olaraq 2,9; 2,8 və 1,0 təşkil edir.

Eyni quruluşlu olduqda, hidrogenoliz reaksiyasına girmək qabiliyyəti hetero-üzvi birləşmələrdə aşağıdakı sıra üzrə azalır:

Azotlu üzvi birləşmələr > oksigenli üzvi birləşmələr > kükürlü üzvi
birləşmələr

Azot atomu siklədə olduqda, onun hidrogenolizi amin qruplarının hidrogenolizinə nəzərən xeyli çətinidir. Neft fraksiyalarının kükürdsüzləşməsi reaksiyasının sürəti aşağıdakı tip formal kinetik tənlik ilə kafi təsvir olunur:

$$W = K \frac{p_s^{n_1} \cdot p_{n_2}^{n_2}}{p_{n_2}}$$

p_s və p_{n_2} - kükürlü birləşmələrin və hidrogenin parsial təzyiqidir.

Fərdi kükürlü üzvi birləşmələrin hidrogenolizi və dar neft fraksiyalarının kükürdsüzləşməsi zamanı xammala görə hidrokükürdsüzləşmə tərtibi, adətən $n_1=1$ olur, geniş reaksiya tərkibli xammalın hidrokükürdsüzləşməsi zamanı bir-birindən reaksiya qabiliyyətinə görə güclü fərqlənən kükürlü birləşmələr olduğundan, kükürdə görə tərtib 1-dən 2-yə və daha çox dəyişə bilər. Hidrokükürdsüzləşmə reaksiyasının hidrogenə görə tərtibi (n_2)-də xammalın xassələrindən və prosesin şəraitindən asılı olaraq müxtəlif ola bilər. Hidrogenin qaz fazalı hidrozənginləşmə proseslərində parsial təzyiq (P_{H_2}) artdıqca n_2 1-dən 0-a qədər dəyişə bilər (P_{H_2} 0,1-dən 3,5 MPa-ya qədər olduqda). Hidrokükürdsüzləşməni limitləşdirən mərhələ – hidrogenin maye qatından

keçməklə katalizator səthinə nəqli mərhələsi olan maye fazalı proseslərdə təzyiq 10 MPa olana qədər hidrogenoliz prosesində hidrogenə görə tərtib vahidə bərabərdir.

4.1.3. Hidrogenləşmə proseslərinin katalizatorları və onların təsir mexanizmləri

Sənaye hidrogenləşmə proseslərində istifadə olunan katalizatorlar mürəkkəb kompozisiyadan ibarət olub, onların tərkibinə bir qayda olaraq aşağıdakı komponentlər daxildir:

- 1) VIII - qrupun metalları: Ni, Co, Pt, Pd, bəzən də Fe;
- 2) VI - qrup elementlərinin (Mo, W, bəzən də Cr) oksidləri və ya sulfidləri;
- 3) İnert və ya turş xassəli inkişaf etmiş xüsusi səthə malik termiki daşıyıcılar.

Nikel, kobalt, platin və ya palladium katalizatorlara dehidrogenləşdirici xassə verir, amma onlar kontakt zamanı zəhərlərin təsirinə qarşı davamlı deyildir və hidrogenləşmə proseslərində ayrılıqda istifadə oluna bilmir.

Molibden, volfram və onların oksidləri π -yarımkeçiricilərdir (Ni, Co, Pt, və Pd kimi). Onların oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarına münasibətdə katalitik aktivlikləri, onların səthində sərbəst elektronların olması ilə əlaqədardır. Sərbəst elektronlar üzvi molekulların adsorbsiyasına, xemosorbsiyasına, homolitik parçalanmasına kömək edir. Lakin Mo və W dehidrogenləşdirici aktivliyinə görə Mo və Co-a, xüsusən də Pt və Pd-a nisbətən xeyli zəifdir. Mo və W sulfidləri p-yarımkeçiriciləridir (deşik keçiriciliyi). Onların

deşik keçiriciliyi heterolitik (ion) reaksiyalarının, xüsusən C-S, C-N və C-O əlaqələrinin parçalanması reaksiyalarının getməsinə şərait yaradır.

Ni və ya Co-ın Mo və ya W ilə birlikdə istifadəsi, onların qarışıqlarına və ərintilərinə bifunksionallıq xassəsi verir. Belə sistemlər, eyni zamanda homolitik və heterolitik reaksiyaları həyata keçirmək qabiliyyətinə malikdir və çox əhəmiyyətli keyfiyyətləri ondan ibarətdir ki, bu sistemlər neft xammalında olan kükürlü və azotlu birləşmələrin zəhərləyici təsirinə qarşı davamlıdır.

Daşıyıcıların istifadəsi katalizatorlarda aktiv komponentlərin (xüsusən də bahalı metalların) miqdarını azaltmağa imkan verir. Reaktorların tipindən asılı olaraq katalizatorlar daşıyıcı üzərində tabletlər, kürəciklər və ya mikrosferlər şəklində hazırlanır.

Neytral təbiətli daşıyıcılar (alüminium, silisium, maqnezium oksidləri), onlar əsasında hazırlanmış katalizatorlara əlavə katalitik keyfiyyətlər vermir.

Turşu xassəli daşıyıcılar (məsələn, sintetik amorf və kristallik alümosilikatlar, seolitlər, maqnezium- və sirkonium silikatlar, fosfatlar) katalizatorlara əlavə olaraq izomerləşdirici və parçalayıcı (krekinq edən) xassə verir. Buradan aydın olur ki, nə üçün yüksək temperaturda qaynayan və qalıq neft fraksiyalarının hidrokükürd-süzləşdirilməsi, xüsusən də hidrokrekinq katalizatorları turşu-aktiv daşıyıcılardan istifadə edilməklə hazırlanır.

Belə daşıyıcılar üzərində VI və VIII qrup metalları olan katalizatorlar əslində polifunksionaldır.

Dünya praktikasında hidrogenləşmə proseslərində daha geniş istifadə olunan katalizatorlar alümonikobaltmolibden (AKM), alümonikelmolibden (ANM) və qarışıq alümonikelkobaltmolibden

(ANKM), həmçinin alümonikelmolibden silikat (ANMS) katalizatorlarıdır. Parafinlərin və yağ fraksiyalarının azotlu və aromatik karbohidrogenlərinin dərin hidrogenləşməsi üçün alümonikel- və ya alümonkobaltvolfram katalizatorlarından (ANV və ya AKV) istifadə olunur.

Son 15 ildə hidrokükürdsüzləşdirmə və hidrokrekinq üçün seolite malik katalizatorlardan istifadə olunmağa başlanmışdır.

AKM və ANM hidrotəmizləmə katalizatorları 2-4% kütlə Co və ya Ni, 9-15% kütlə MoO₃-ə malik olur və onlar γ -alüminium oksid üzərində yerləşdirilir. Buraxılmış əməliyyatlar mərhələsində və ya xammal siklinin başlanğıcında, onlar sulfidləşdirilir (kükürləşdirilir). Bu proses H₂S və H₂ axınında aparılır və nəticədə onların katalitik aktivlikləri əsaslı dərəcədə yüksəlir.

AKM və ANM katalizatorların aktivliyi, onlarda olan hidrogenləşdirici komponentlərin ümumi miqdarından (Co+Mo və ya Ni+Mo), həm də Co/Co+Mo və Ni/Ni+Mo nisbətindən asılıdır. Qərbi ölkələrində istehsal olunan əksər hidrotəmizləmə və hidrokükürdsüzləşmə katalizatorlarında hidrogenləşdirici komponentlərin miqdarı 16-21% kütlə, Co(Ni)/Co(Ni)+Mo nisbəti isə 0,17-0,28 həddində olur. Rusiya Federasiyasında istehsal olunan AKM, ANM və ANMS katalizatorlarda bu göstəricilər uyğun olaraq 16 və 0,52-dir.

Rusiya Federasiyasında istehsal olunan hidrotəmizləmə və hidrokükürdsüzləşmə üçün əsas katalizatorların xarakteristikaları cədvəl 4.1.-də verilir.

Cədvəl 4.1.

**Rusiya Federasiyasının distillat fraksiyalarının hidrotəmizlənməsi üçün
katalizatorların xarakteristikası**

Göstərici	AKM	ANM	ANMŞ	QO-3070	QKD202	QK-35	QO-117	QS-168Ş
Səpilmə sıxlığı, kq/m ³	680	680	680	750	650	800	830	750
Xüsusi səth, m ² /q	120	120	120	220	230	207	-	-
Miqdar, %, kütlə;								
CoO, az olmadan	4,0	0	0	0	0,4	0	0	0
NiO, az olmamaqla	0	4,0	4,0	4,0-5,0	5,0	7,0-8,5	7,0	3,5
MoO, az olmamaqla	12,0	12,0	12,0	17,0-19	13	18-19	21	14,5
Fe ₂ O ₃ , çox olmadan	0,16	0,16	0,16	0,25	-	-	0,16	-
Ma ₂ O, çox olmadan	0,08	0,08	0,08	0,1	0,4	0,4	0,08	-
Daşıyıcı	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + SiO ₂	Al ₂ O ₃	Alümo- seolit silikat+ seolit	Alümo- seolit silikat+ seolit	Al ₂ O ₃	Alümo- seolit silikat
Dənələrin diametri, mm	4-5	4-5	4-6	4-5	1,5-2,2	3,5	4,0	3-5
Möhkəmlik indeksi, kq/mm	1,1	1,1	1,2	1,2	2,2	1,8	1,8	1,9
Kükürdsüzləşməyə görə nisbi aktivlik şərti vahid, >	95	95	95	-	92	85	-	-
Regenerasiyalar üzrə dövr, ay	11	11	11	11	22-24	11-20	11	22
Ümumi xidmət müddəti, ay	36	36	36	48	48-60	48	48	36-48
Təmizlənen fraksiya	yana- caq	yana- caq	yana- caq	benzin	dizel	dizel	vakuum qazoylu	vakuum qazoylu

AKM katalizatoru kükürlü birləşmələrin hidrogenolizi reaksiyasında yüksək aktivliyə malikdir və kifayət qədər yüksək termiki stabilliyi ilə fərqlənir. O, xammalın doymamış karbohidrogenlərinin, azotlu və oksigenli birləşmələrinin hidrogenləşməsi reaksiyasında kifayət qədər aktivdir və neftin bütün yanacaq fraksiyalarının hidrotəmizlənməsi üçün istifadə oluna bilər. Lakin kobaltın az tapılan olması onun istifadəsini məhdudlaşdırır.

ANM katalizatoru AKM ilə müqayisədə aromatik karbohidrogenlərin və azotlu birləşmələrin hidrogenləşməsi reaksiyasında daha fəal, doymamış karbohidrogenlərin doyması reaksiyalarında az aktivdir. Lakin termiki davamlılığa və mexaniki möhkəmliyə görə onun göstəriciləri bir qədər aşağıdır.

ANMS katalizatoru ANM-də olduğu kimi hidrogenləşdirici komponentlərə malikdir. Daşıyıcıya (γ -alüminium oksid) 5-7% kütlə silisim dioksid əlavə olunmaqla hazırlanır. Bu zaman onun mexaniki möhkəmliyi və termiki davamlılığı artır, hidrogenləşdirici aktivliyi isə az dəyişir.

QO-30-70 və **QO-117** katalizatorları yuxarıda göstərilən katalizatorlardan hidrogenləşdirici komponentlərin yüksək miqdarı (28% kütləyə qədər) və bir qədər yüksək katalitik aktivlik və mexaniki möhkəmlik göstərməsi ilə fərqlənir.

QS-168ş və **QK-35** katalizatorları onların daşıyıcılarının tərkibinə uyğun olaraq alümosilikat və Y tipli seolit əlavə edilməklə promotorlaşdırılmışdır. Odur ki, onlar yüksək parçalayıcı aktivliyə malikdir; dizel və qazoyl fraksiyalarının hidrozənginləşdirilməsi, həmçinin distillat xammalın hidrokrekinqi üçün istifadə olunur.

QKD-202 katalizatoru QK-35-dən hidrogenləşdirici metalların az miqdarı ilə (18% kütlə) fərqlənir; daşıyıcı kimi seolit əlavə

edilməklə alümosilikatdan istifadə olunur; mexaniki möhkəmliyə, regenerasiyalar arası iş müddətinə və katalizatorun xidmət müddətinə görə ən yaxşı göstəricilərə malikdir; kükürdsüzləşdirmə reaksiyalarında aktivliyə görə AKM və ANM katalizatorları ilə bir səviyyədədir. Bu katalizator reaktiv və dizel fraksiyalarını hidrotəmizlənməsi prosesləri üçün baza katalizatorudur.

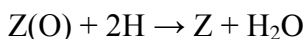
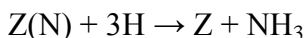
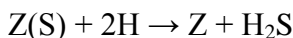
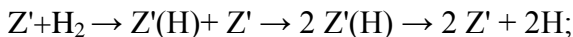
Dünyanın bir çox ölkələrində müxtəlif fiziki kimyəvi üsulların kompleks istifadəsi ilə aparılan çox illik tədqiqatlara baxmayaraq, hələ də müəyyən edilməmişdir ki, katalizatorun hansı strukturları və faza tərkibləri onların katalitik aktiv vəziyyətinə uyğun gəlir.

Kobalt (nikel) və molibden (volfram) öz aralarında mürəkkəb həcmi və səth birləşmələri (kobalt və nikel molibdatlar və volframatlar şəklində) əmələ gətirir. Sulfidləşdirilərkən onlarda sulfid tipli $\text{Co}_x \text{MoSy}$ ($\text{Ni}_x \text{MoSy}, \text{Co}_x \text{WSy}$) katalitik aktiv strukturlar əmələ gəlir. Həmçinin daşıyıcı Al_2O_3 üzərində katalitik aktiv olmayan nikel (kobalt) alüminat və alüminium molibdat (volframat) tipli şpinel fazalar da əmələ gələ bilər.

Sulfidləşdirilmiş AKM katalizatorlarında, onların bifunksional katalitik xassələrinə məsul olan daha ehtimallı struktur CoMoS_2 fazası hesab olunur.

Platin üzərində həyata keçirilən katalitik riforminq proseslərində karbohidrogenlərin və buxar konversiyası reaksiyalarının mexanizminə anoloji olaraq ehtimal etmək olar ki, AKM və ANM katalizatorlar üzərində heteroatomlu üzvi birləşmələrin hidrogenoliz reaksiyası, həmçinin çox mərhələlidir, kobalt (nikel), həm də molibden aktiv mərkəzlər üzərində **reaktantların** xemosorbsiyasından keçməklə baş verir, bu zaman kobalt (nikel) üzərində H_2 -nin aktivləşməsi və atomar aktiv hidrogenin spilveri, molibden

üzərində isə kükürləşmə, azotlaşma və oksidləşmə gedir və Mo(S), Mo(N) və Mo(O) səth birləşmələri əmələ gəlir ki, onlar da aktivləşmiş hidrogenin təsiri ilə kükürdsüzləşməyə, azotsuzlaşmaya və reduksiyaya məruz qalır:



Z' və Z - uyğun olaraq kobalt (nikel) və molibden aktiv mərkəzləridir.

4.1.4. Hidrogenləşmə proseslərinin idarə olunmasının əsasları

Temperatur.

Temperaturun yüksəldilməsi hidrogenləşmə reaksiyasının sürətini artırır. Lakin adətən istifadə olunan təzyiqlərdə temperaturun 400-420°C-dən yuxarı qaldırılması mümkün olan təmizlənmə dərəcəsi tiofenlərin və ehtimal ki, xinolin, benzoxinolin və digər tip azotlu birləşmələrin hidrogenləşməsinin termodinamiki tarazlığa çatması ilə məhdudlaşır. Temperaturun artması ilə alüмокobalt-molibden katalizatoru üzərində doymamış karbohidrogenlərin və polisiklik sikloalkanların dehidrogenləşmə məhsullarının termo-

dinamiki mümkün olan və real əldə olan çıxımı artır. İlk xammalın keyfiyyətindən və təmizlənmiş məhsulun tələb olunan keyfiyyətindən asılı olaraq proses 250-420°C temperaturda aparılır və minimal temperaturdan hidrokrekinq və dehidrogenləşmə reaksiyalarının yolverilməz olduğu halda istifadə olunur.

Neftin düzqovulması zamanı alınan liqroinlər üçün (katalitik riforminq üçün xammal) əsas məsələ kükürd və azotdan dərin təmizlənməsidir. Alkanların və sikloalkanların səthi dehidrogenləşməsi və hidrokrekinqi də əhəmiyyət kəsb etmir. Maksimum təmizlənmə sürətini təmin etmək üçün prosesi 400-420°C temperaturda aparmaq olar. Aviasiya kerosinlərinin təmizlənməsi zamanı alkenlərin əmələ gəlməsi yolverilməzdir və bəzən naftalinlərin də səthi hidrogenləşməsi lazımdır. Adətən istifadə olunan hidrogenin parsial təzyiqlərində 370°C-dən yuxarı temperaturda dekalın və tetralinin dehidrogenləşməsi zamanı naftalinin termodinamiki mümkün olan çıxımı kəskin artır və təmizləmə, adətən 350-360°C-də aparılır. Dizel yanacağı kimi istifadə olunan fraksiyaları 400-420°C-də təmizləmək olar. Temperaturun daha da yüksəldildiyi halda bi- və polisiklik sikloalkanların dehidrogenləşməsi nəticəsində setan ədədi azalır, krekinq məhsullarının – qaz və benzinin çıxımı yüksəlir və hidrokrekinq reaksiyası nəticəsində hidrogenin məsrəfi kəskin artır. Bu halda təmizlənmənin aşağı temperatur həddi xammalın ağır fraksiyalarının kondensləşməsi imkanı ilə müəyyən olunur; maye fazanın əmələ gəlməsi hidrogenləşməni kəskin ləngidir.

Yağların hidrotəmizlənməsi zamanı qeyristabil birləşmələrdən kükürd və azotun kənarlaşdırılması, doymamış karbohidrogenlərin tam hidrogenləşməsi, turşuluğun azaldılması və kondensləşmiş

arenlərin qismən doyması lazımdır. Bu halda məqsədəuyğundur ki, yüksək olmayan temperaturdan istifadə olunsun. Belə temperaturda dehidrogenləşmə termodinamiki, hidrokrekinq isə kinetik olaraq mümkün deyil. Yağların hidrotəmizlənməsi zamanı (kontakt yekun təmizləmənin əvəzinə) temperatur intervalı, adətən 280-300°C olur.

Vakuum qazoylu və katalitik krekinqin dövr edən qazoylu hidrotəmizləməyə uğradılmaqla kükürd və azotun miqdarı azaldılır və polisiklik arenlər monosiklik arenlərə qədər hidrogenləşdirilir. Bu, benzinin çıxımını artırmağı və krekinq zamanı koks əmələgəlməni azaltmağı və kükürdün miqdarına görə qoyulan tələbləri ödəyən krekinq məhsullarını almağı təmin edir. Yüksək temperatur arenlərin hidrogenləşməsinin termodinamiki mümkün olan dərinliyini məhdudlaşdırır və odur ki, prosesi 370-390°C-dən yuxarı temperaturda aparmaq məqsədəuyğun deyil.

Neft qalıqları az kükürlü soba yanacaqları almaq üçün hidrotəmizləməyə çətin məruz qalır və qəbul olunan təmizlənmə dərəcəsi əldə etmək üçün yüksək temperatur (420-450°C) tətbiq olunur. Hidrotəmizləmə ilə yanaşı məhsul xeyli dərəcədə hidrokrekinqə də uğrayır. Hidrotəmizləmə proseslərində gedən reaksiyalar ekzotermik olsa da, adətən istiliyi kənarlaşdırmaq lazım gəlmir, çünki reaktorun çıxışında məhsullarda temperatur yüksəlişi 10°C-dən artıq olmur.

Ümumi təzyiq və hidrogenin parsial təzyiqi.

Qaz fazada prosesin temperaturuna uyğun temperaturda olan benzin fraksiyasının hidrotəmizlənməsi zamanı kükürlü, azotlu birləşmələrin və alkenlərin hidrogenləşməsinin termodinamiki məhdudiyətləri hidrogenin 2,5-3,0 MPa-dan aşağı təzyiqlərdə hidrotəmizlənmənin dərinliyini müəyyən edir. Hidrogenin daha

yüksək parsial təzyiqlərində termodinamiki məhdudiyətlər olur. Verilmiş hidrogen:xammal nisbətində ümumi təzyiqin sonrakı artımı təmizlənmə dərəcəsinə az təsir edir, ona görə ki, katalizatorun səthi hidrogen ilə doymuş olur, bu halda təzyiqin artması reaksiya müddətini artırır. Ümumi təzyiq sabit qalmaqla hidrogenin parsial təzyiqi artırıldıqda, hidrogen:xammal nisbətinin artması nəticəsində xammalın parsial təzyiqi azaldığından, təmizlənmə dərəcəsi də azalır. Ümumi təzyiq 4-5 MPa və hidrogenin parsial təzyiqi 3,5-4,0 MPa olduqda, neftin düzqovulma benzininin çox dərin təmizlənməsi əldə olunur.

200-350°C-də qaynayan fraksiyanın hidrotəmizlənməsi zamanı verilmiş hidrogen:xammal nisbətində ümumi təzyiqin artırılması, maye fazanın ayrılması zamanı prosesin nəticələrini pisləşdirir; xammalın kondensləşmə təzyiqindən aşağı təzyiqlərdə təzyiqin artması hidrotəmizlənmənin dərinliyini artırır. Maye faza olduğu halda, hidrogenin katalizator səthinə nəqli mərhələsi prosesin limitləşdirici mərhələsidir və hidrogenin parsial təzyiqinin artırılması diffuziya sürətini artırır. Xammal tam buxarlandıqdan sonra ümumi təzyiq dəyişməz qalmaqla, hidrogenin parsial təzyiqi altında xammalın parsial təzyiqinin azalması səbəbindən hidrotəmizlənmə dərinliyi azalır. Ümumi təzyiq 4-5 MPa və hidrogenin parsial təzyiqi 3-4 MPa olduqda, yüngül qazoylların yaxşı təmizlənməsi əldə olunur.

350°C-dən yuxarıda qovulan xammal hidrotəmizləmə zamanı, əsasən maye fazada olur və hidrogenin parsial təzyiqinin çox yüksək qiymətə qədər qaldırılması, maye fazadan keçməklə hidrogenin katalizator səthinə nəqlini sürətləndirərək, hidrotəmizləmə sürətini artırır. Qurğunun bahalaşması səbəbindən təzyiqin

artırılması məhdudlaşdırılır; adətən o, 7-8 MPa-dan çox olmur, amma daha yüksək təzyiqlərdən də istifadə olunur. Hidrogenin parsial təzyiqi 1,3-1,5 MPa-ya qədər azaldıldığı halda, 400-420°C-də benzin fraksiyalarının təmizlənməsi avtohidrotəmizlənmə rejimində gedir, başqa sözlə, kükürlü birləşmələrin hidrotəmizlənməsi üçün lazım olan hidrogen sikloalkanların və alkanların dehidrogenləşməsi zamanı əmələ gəlir və xaricdən hidrogen daxil edilməsinə ehtiyac qalmır. Bu halda kükürdsüzləşmənin dərinliyi, hidrogenin yüksək parsial təzyiqi şəraitindəki dərinliyə nisbətən azdır, aktiv hidrogenləşmə - dehidrogenləşmə mərkəzlərinin koklaşması 600-1000 saata qədər azalır. Xammal ağırlaşdıqca xaricdən hidrogen daxil edilmədikdə, hidrogenin parsial təzyiqi kəskin azalır (yüksəkdə qaynayan fraksiyalarda arenlərin miqdarının çox olması səbəbindən), odur ki, ağır fraksiyalar üçün avtohidrotəmizləmə tətbiq oluna bilməz, çünki bu halda kükürdsüzləşmə dərinliyi azalır və katalizator sürətlə passivləşir. Ümumiyyətlə, avtohidrotəmizləmə az hallarda – xaricdən hidrogen verilməsi mənbəyi olmadıqda və ya təmizlənmiş məhsulların keyfiyyətinə aşağı tələblər qoyulduqda özünü doğruldur.

Xammal.

Xammal ağırlaşdıqca, prosesin verilmiş şəraitlərində onun təmizlənmə dərəcəsi azalır. Bu, aşağıdakı səbəblərdən baş verir. Fraksiyanın orta molekul kütləsi artdıqca, hidrogenləşməyə münasibətdə davamlı olan tiofen, benzo- və dibenzotiofenə oxşar strukturlarda olan kükürdün miqdarı bir qayda olaraq artır. Xammal ağırlaşdıqca (350°C-dən yuxarıda qaynayan fraksiya üçün) hidrotəmizləmə şəraitlərində, onun daha çox hissəsi maye fazada olur ki, bu da hidrogenin katalizator səthinə nəqlini çətinləşdirir.

Maye fazada hidrotəmizləmə zamanı xammal ağırlaşdıqca özüllük yüksəldiyindən, hidrogenin həll olması və maye fazadan keçməklə katalizator səthinə diffuziya sürəti azalır. Xammalda polisiklik arenlərin, qatranların və asfaltenlərin miqdarının artması da hidrotəmizləmənin dərinliyini azaldır, çünki onlar katalizator səthinə möhkəm adsorbsiya olunur və hidrogenləşməyə münasibətdə yüksək davamlılığa malikdirlər. Müəyyən edilmişdir ki, vakuum qudronundan asfaltenin miqdarının 20% kənarlaşdırılması kükürdsüzləşmə sürətini 4 dəfədən çox artırır.

Neft emalı qalıqlarının hidrotəmizlənməsi çətinliklə həyata keçirilir. Bu halda xammal, hidrogen və katalizator arasında əlaqə yaranması çətinləşir. Katalizator üzərinə xammalın bərabər paylanmaması səbəbindən, katalizatorun səthinin ayrı-ayrı yerlərində hidrogen çatışmamazlığı mümkündür ki, bu da hidrogenləşmə - dehidrogenləşmə aktiv mərkəzlərinin kokslaşmasına səbəb olur. Bu problemi həll etmək üçün bir sıra hallarda hidrotəmizləmə katalizatorun qaynar təbəqəsində aparılır: xammal və hidrogen qarışığı katalizator təbəqəsindən aşağıdan yuxarıya ehtəsürətlə keçir ki, katalizator “qaynayan təbəqə” vəziyyətində olur. Eyni fraksiya tərkibi olduqda belə ikinci emal məhsullarının (kokslaşma, katalitik krekinq) kükürddən təmizlənməsi xeyli çətin gedir, çünki krekinqə məruz qalmış məhsullar daha stabil, çətin hidrogenləşən heteroatomlu birləşmələrə malik olur. Bundan başqa, ikinci emal proseslərinin məhsullarında çoxlu miqdarda arenlər və doymamış birləşmələr vardır və onlar da katalizator səthinə yüksək adsorbsiya olunma qabiliyyətinə malikdir ki, nəticədə heteroatomlu birləşmələrin hidrogenləşməsi çətinləşir. Xammalın keyfiyyətindən, tələb olunan təmizləmə dərəcəsindən və prosesin şəraitindən asılı olaraq

xammalın verilmə sürəti geniş hədlərdə dəyişə bilər ($0,5$ -dən 10^{-1} saata qədər). Ağır və ikinci mənşəli xammallarda həcmi sürət ən aşağı olur və bu göstərici azaldıqca, təmizlənmiş məhsulun metalsızlaşma dərəcəsi artır.

4.1.5. Neft fraksiyalarının hidrozənginləşməsinin sənaye prosesləri

Neft məhsullarının hidrogenləşdirici emalı üçün sənaye qurğuları aşağıdakı bloklara malik olur: reaktor, hidrogenə malik qazları ayırmaqla qaz məhsul qarışığının separasiyası, hidrogenə malik qazların hidrogen sulfiddən təmizlənməsi, hidrogenizatın stabilləşməsi, kompressor. Hidrokrekinq qurğuları əlavə olaraq fraksiyalaşdırıcı kalona da malik olur.

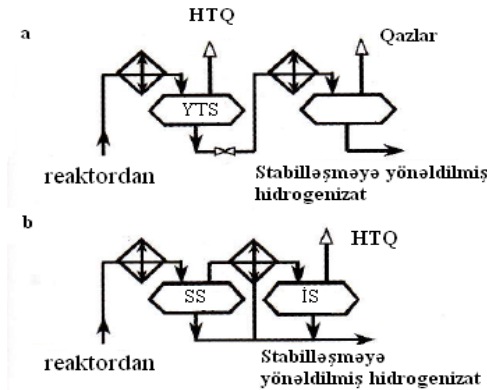
Qurğularda aparat tərtibatı və reaktor bloklarının sxemləri ümumi oxşarlığa malikdir, lakin onlar güclərinə, aparatların ölçülərinə, texnoloji rejimə və hidrogenizatların separasiya və stabilləşmə sekiyalarının sxemlərinə, katalitik riforminq prosesi üçün xammal olan benzinlərin öncədən hidrotəmizlənməsi qurğularının tipinə, həmçinin hidrogenə malik qazın verilməsi variantlarına görə: – dövretməli və ya dövretməsiz “axın ilə” – bir-birindən fərqlənir. Digər tip qurğularda hidrogenə malik qazın yalnız dövretmə sxemindən istifadə olunur.

Hidrogenə malik qazların “axar” sxemlə verilməsi, yalnız kükürlü birləşmələrin miqdarı az olan ($<0,1\%$ kütlə) düzqovulma benzinlərinin kombinə olunmuş hidrotəmizlənmə və katalitik riforminq qurğularında (stasionar katalizator təbəqəsinə malik və

hidrogenin yüksək təzyiqli şəraitində) istifadə olunur. Belə sxem katalitik riforminq və hidrotəmizləmə qurğuları arasında hidrogenə görə “sərt əlaqəni” nəzərdə tutur. Bu sxemə görə riforminq prosesində əmələ gələn hidrogenə malik qazlar təzyiqlik altında hidrotəmizləmə reaktoruna verilir. Sxem istismarda əlverişlidir və aparat tərtibatına görə daha sadədir.

Hidrogenə malik qazların dövretməsi ilə işləyən sxemdə hidrogen/xammal nisbətini sabit saxlamaq asandır. Dövretmə kompressorunun olması katalizatorun və xammalın keyfiyyətindən, hidrogenə malik qazlarda hidrogenin qatılığından asılı olaraq lazım olan dövriliyi tənzimləməyə, katalizatorların qaz-hava regenerasiyasını həyata keçirməyə imkan verir.

Sənaye hidrogenləşdirmə qurğularında qaz-məhsul qarışığındakı hidrogenə malik qazların separasiyasının iki üsulundan istifadə olunur: soyuq (aşağı temperaturlu) və qaynar (yüksək temperaturlu) (şəkil 4.1).



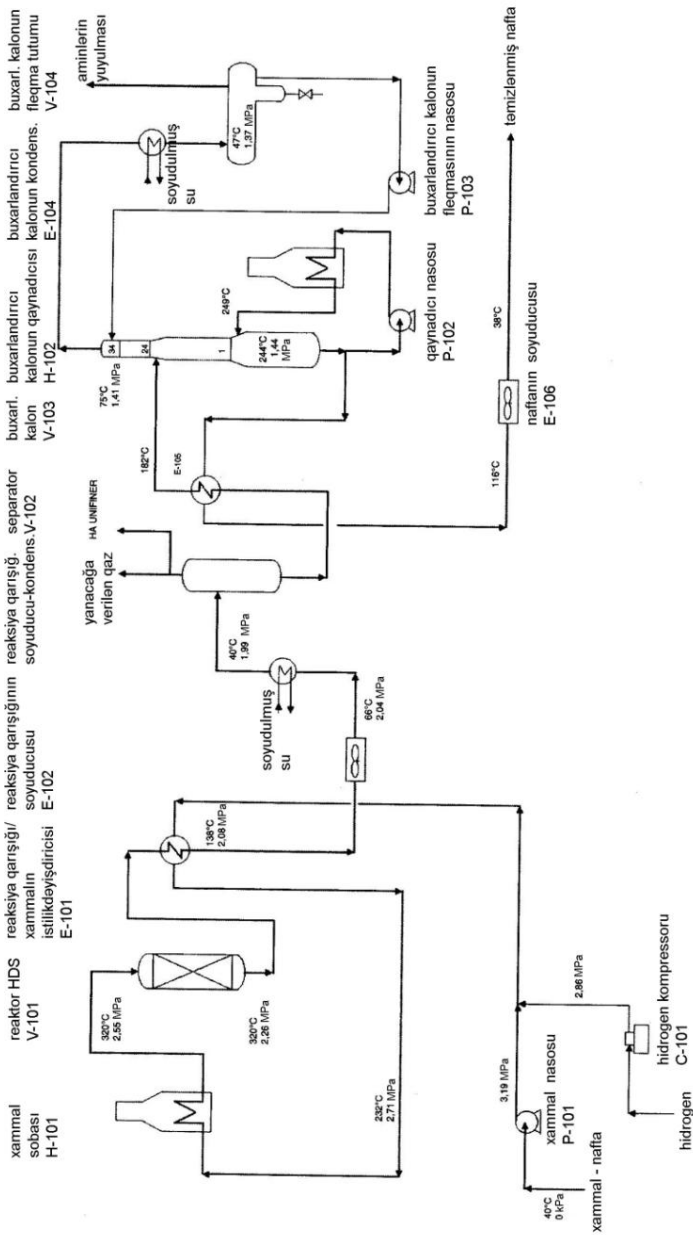
Şəkil 4.1. Hidrogenə malik qazın soyuq (a) və qaynar (b) separasiya sxemləri: SYT və SAT- yüksək və aşağı təzyiqlik separatorları, QS və SS-qaynar və soyuq separatorlar.

Hidrogenə malik qazın soyuq separasiyası üçün benzin, kerosin və bəzən də dizel fraksiyalarının hidrotəmizlənməsi qurğularından istifadə olunur; əvvəlcə reaktordan çıxan qaz - məhsul qarışığı istilikdəyişdiricilərdə, sonra soyuducularda (hava və su soyuducularında) soyudulur, separatora aşağı temperatur və aşağı təzyiqlərdə kiçik molekul kütləli karbohidrogen qazları və yüksək təzyiqdə isə hidrogenə malik qazlar ayrılır.

Hidrogenə malik qazların qaynar separasiyası üçün, əsasən neftin yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarının (dizel yanacaqları, vakuum qazoylu, yağ distillatları və parafinlər) hidrokükürdsüzləşdirilməsi qurğularından istifadə olunur. Qaz - məhsul qarışığı istilikdəyişdiricilərdə qismən soyudulduqdan sonra qaynar separatora verilir; orada ayrılan hidrogenə malik qazlar və karbohidrogen qazları hava və su soyuducularında aşağı temperaturlara qədər soyudulur, sonra soyuq separatora göndərilir və burada qatılığı daha yüksək olan qazlar ayrılır.

4.1.5.1. Naftanın hidrokükürdsüzləşdirilməsi prosesi

Xammalın – naftanın sonrakı emala – oktan ədədini artırmaq üçün katalitik krekinqə və ya hidrogen alınması üçün buxar konversiyasına hazırlanması üçün, onun hidrokükürdsüzləşdirməsi aparılır. Birinci halda belə işləmə öncədən təmizləmə adlanır. Prosesin aparılmasında məqsəd xammalın əlavələrdən təmizlənməsini təmin edən şəraitlərdə, onun katalizatorun iştirakı ilə hidrogen ilə qarşılıqlı təsirini həyata keçirməkdən ibarətdir (şəkil 4.2).



Şəkil 4.2. Naftanın hidrokükürdsüzləşdirmə qurğusu

Xammal (nafta) qurğuya xammal nasosu (P-101) ilə verilir. Nafta katalitik riforminq qurğusundan və ya hidrogen qurğusundan daxil olan hidrogen ilə qarışdırılır. Sonra qarışıq ardıcıl olaraq E-101 istilikdəyişdiricidə və H-101 sobasında qızdırılır. Xammalın hidrogen ilə qarışığı qızdırılmış halda kükürdsüzləşdirmə reaktorunun (V-101) yuxarı hissəsinə verilir. Kükürdsüzləşmə reaksiyası Co-Mo-Al katalizatoru üzərində gedir. Reaktorun çıxışında qarışıq kükürdsüzləşdirilmiş naftaya, artıq qalan hidrogenə, hidrogen sulfidə və xammalın katalizatorun iştirakı ilə hidrogenlə kükürlü komponentlərinin parçalanmasından alınan yüngül qazlara malikdir. Qarışıq reaktordan çıxaraq soyudulur və xammalreaksiya qarışığı istilikdəyişdiricisində (E-101), hava soyuducusunda (E-102) və kənar soyuducuda (E-103) qismən kondensləşir, bundan sonra yüksək təzyiq separatoruna (V-102) daxil olur, burada buxar və maye fazaları ayrılır.

H₂S, kükürdsüzləşmə reaksiyasından əmələ gələn karbohidrogenlər və artıq qalan hidrogen qismən sikldən çıxarılararaq qurğunun sərhədlərinə göndərilir. V-102 separatordan maye E-105 istilikdəyişdiricidə buxarlandırma kalonunun kub məhsulu ilə istilik mübadiləsinin köməyi ilə qızdırılır, sonra buxarlanma kalonuna (V-103) verilir və burada ondan həll olmuş hidrogen və H₂S ayrılaraq kalonun yuxarisından kənarlaşdırılır. V-103 kalonunun yuxarı məhsulu E-104 istilikdəyişdiricidə qismən kondensləşir. Tərkibində çox hissəsi kondensləşməyən H₂S buxarları amin qurğusuna göndərilir və burada H₂S, amin kompleksi şəklində ayrılır və maye suvarma nasosu P-103 ilə kalona qaytarılır.

Kub qalığı dövretdirici nasos ilə (P-102) kalonun odlu qızdırıcısına (H-102) verilir. Kalondan çıxarılan kub qalığı əvvəlcə

istiliyini E-105 istilikdəyişdiriciyə daxil olan məhsula və sonra isə E-106 soyuducusuna verməklə 38°C-ə qədər soyudularaq qurğudan kənarlaşdırılır.

4.1.5.2. Kerosinin hidrotəmizlənməsi

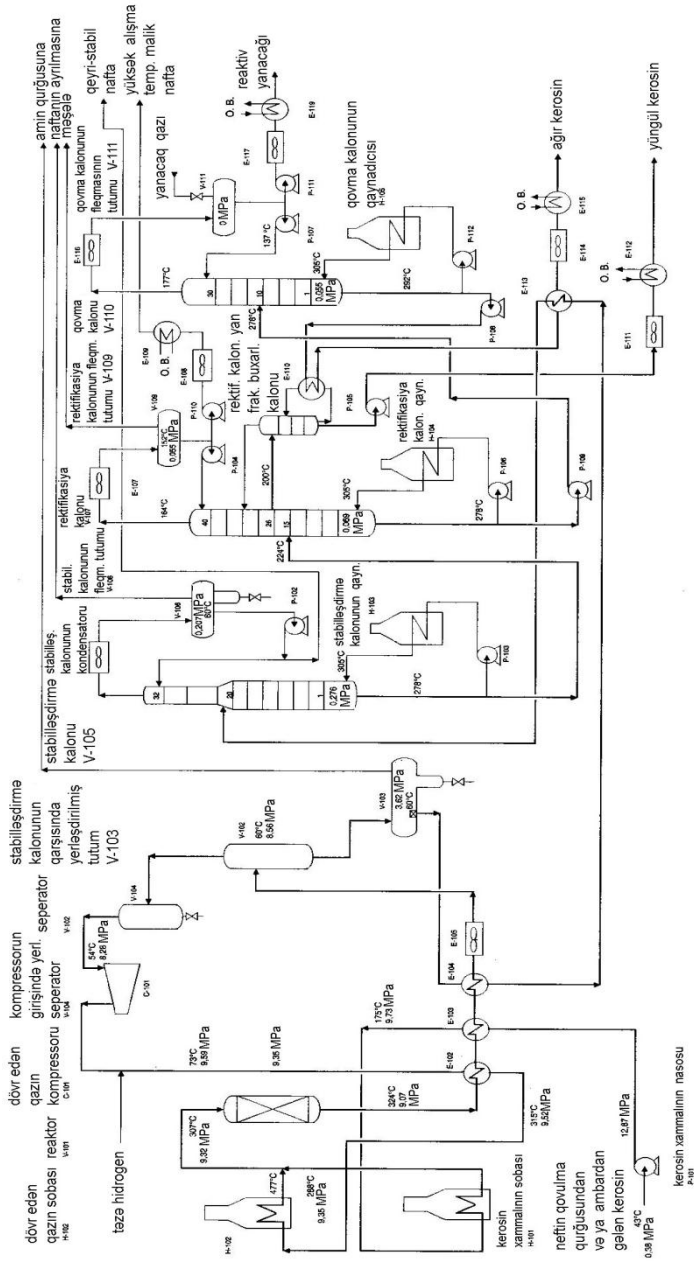
Kerosinin hidrotəmizlənməsində məqsəd xam kerosin distillatının keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq, ondan kerosin və reaktiv yanacağı kimi keyfiyyətli məhsulların alınmasıdır. Neftin qovulması qurğularında alınan kerosin distillatlarında olan merkaptanlar aviasiya mühərriklərini, həmçinin yanacaqların doldurulma - boşaldılma və saxlanma qurğularını korroziyaya uğradaraq sıradan çıxara bilər. Bəzi neftlərdən alınan kerosin distillatlarında azotlu birləşmələrin olması məhsulun qeyri-stabil rənginə səbəb ola bilər. Aviasiya reaktiv yanacaqlarına sərt tələbləri ödəmək üçün hidrotəmizlənmiş kerosinin ASTM üzrə qovulmalı, alışıma temperaturu və kristallaşma temperaturu kimi keyfiyyət göstəricilərinə ciddi nəzarət olunmalıdır. Bütün bunlar qazları, yüngül karbohidrogenləri və ağır kerosin fraksiyalarını bir neçə kalonda qovmaqla həyata keçirilir. Keyfiyyətin yüksəldilməsi katalizatorun iştirakı ilə hidrotəmizləmə nəticəsində əldə olunur, prosesdə kükürlü birləşmələr hidrogen sulfidə, azotlu birləşmələr isə ammoniyaya çevrilir.

Məhsulun keyfiyyətinə olduqca sərt tələblər qoyulduğundan, reaktiv yanacaqların tərkibinə yalnız düzqovulma kerosini və ya hidrotəmizlənmiş komponentlər qarışığı daxil ola bilər. Reaktiv yanacağının digər əhəmiyyətli göstəricisi hisli olmayan alovun hündürlüyüdür. Fraksiyada aromatik karbohidrogenlərin miqdarı

artdıqca, kerosinin hissiz alovunun hündürlüyü azalır və reaktiv yanacağı üçün qoyulmuş həddən kənara çıxa bilər. Hidrotəmizlənmənin şəraitinin sərtliyindən asılı olaraq aromatik karbohidrogenlərin uyğun naftenlərə hidrogenləşməsi dəyişir və bu yolla hissiz alovun hündürlüyünü tənzimləmək mümkündür (şəkil 4.3).

Tutumdan kerosin xammalı P-101 nasosu ilə verilir və E-103 xammal/reaksiya qarışığı istilik dəyişdiricisində qızdırılır və bundan sonra H-101 sobasında yekun qızdırılma aparılır. Axın sobadan çıxaraq dövr edən hidrogen axını ilə (C-101 kompressorundan daxil olan və reaksiya qarışığı ardıcıl olaraq istilik dəyişdiricisində E-102 və H-102 sobasında qızdırılmış) birləşir. Qızdırılmış kerosin və hidrogen qarışığı içərisində Co-Mo və ya Mo-Ni katalizatoru olan reaktordan (V-101) keçir. Reaktorda kükürdsüzləşmə və azot-suzlaşma gedir. Reaktordan çıxan reaksiya qarışığı E-102, E-103 və E-104 istilik dəyişdiricilərində soyudulur (soyutma zamanı bu istilikdəyişdiricilərdə istilik daxil olan xam kerosinə və hidrogenə verilir). Sonra reaksiya qarışığı E-105 hava soyuducusunda soyudulur və bundan sonra 60°C temperaturda yüksək təzyiqliq separatoruna (V-102) daxil olur.

Separatorndan çıxan və yüksək miqdarda hidrogenə malik qaz sıxılır və mərkəzdənqaçma kompressorunun (C-101) köməyi ilə reaktor bölməsinə qaytarılır. Dövr edən hidrogen reaksiya qarışığı/hidrogen istilik dəyişdiricisində (E-102) qızdırılır və H-102 sobasında əlavə qızdırıldıqdan sonra o, V-101 reaktoruna gedən yolda karbohidrogen xammal ilə birləşir.



Şəkil 4.3. Kerosinin kültürdüsüzləşdirilmə qurğusu . S.S. soyuducusu

Separatoradan çıxan maye karbohidrogenlər V-104 separatoruna drosselləşdirilir. Drosselləşdirmə qazı H_2S -i ayırmaq üçün amin qurğusuna göndərilir və bundan sonra neft emalı zavodunun yanacaq qovşağına verilir. Drosselləşdirmə separatorundan çıxan maye V-105 stabilləşmə kalonuna göndərilir.

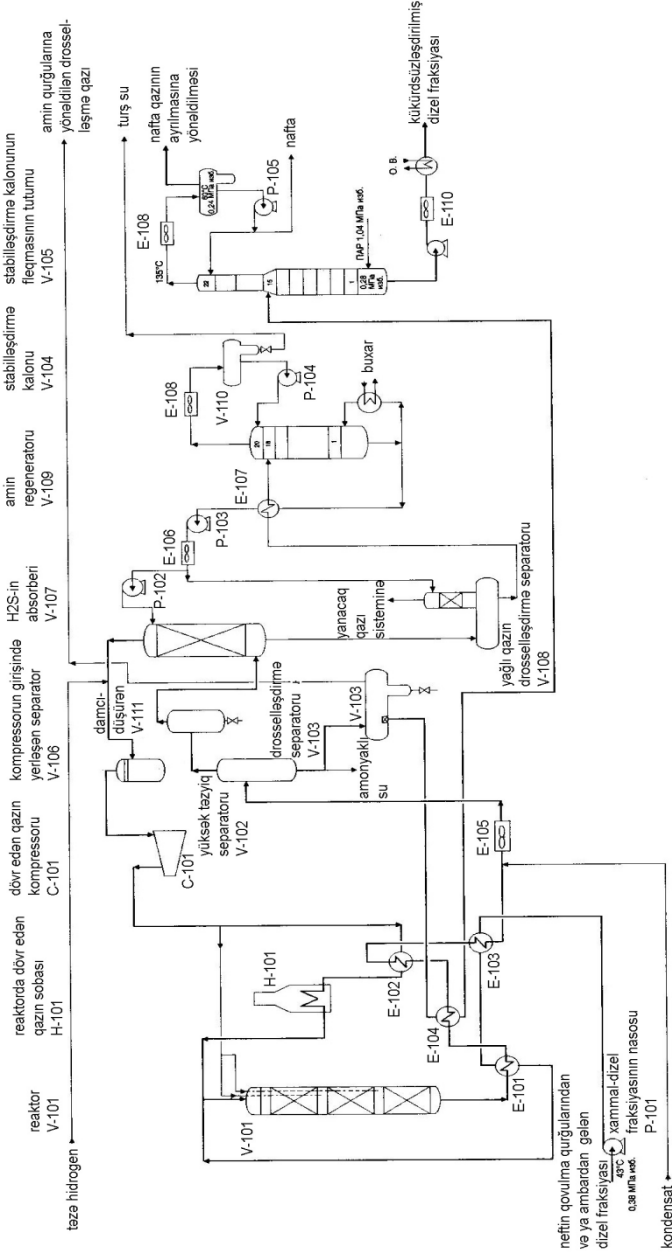
Stabilləşmə kalonunun yuxarisından çıxan məhsulların buxarları qismən E-106 hava soyuducusunda kondensləşir və qarışıq V-106 tutumuna daxil olur. Bu tutumdan maye naftanın bir hissəsi suvarma şəklində kalona qaytarılır, qalan hissə iş qeyri-stabil nafta kimi kənarlaşdırılır.

Stabilləşmə kalonunun kub məhsulu V-107 rektifikasiya kalonuna göndərilir və bu kalonun yuxarisından yüksək alışıma temperaturuna malik nafta götürülür. Kalonun yan fraksiyası kimi baza yüngül kerosin distillatı götürülür və o, kerosinin buxarlandırılma kalonundan (V-108) keçərək alışıma temperaturunu tənzimləyir və E-11 və E-112-də soyudularaq saxlanmağa göndərilir. Stabilləşmə kalonunun qaynadıcısı H-103 odlu qızdırıcıdır. Rektifikasiya kalonunun kub məhsulu V-110 qovulma kalonuna verilir və ondan ağır məhsul kimi aviasiya kerosini ayrılır. Bu kerosin saxlanılmağa göndərilməzdən öncə, ona antioksidant əlavə olunur. Qovulma kalonu məcburi dövretməyə malik qaynadıcı ilə qızdırılır (istilik H-106 odlu qızdırıcıdan verilir). Kub məhsulu (ağır kerosin) E-114 hava soyuducusundan və kənar su soyuducusundan (E-115) keçməklə saxlanmağa göndərilir. Bu məhsul dizel yanacağı komponenti və ya müxtəlif markalı soba yanacaqları üçün durulaşdırıcı kimi istifadə olunur.

4.1.5.3. Qazoylun hidrokükürdsüzləşməsi

Qazoylun hidrokükürdsüzləşdirilməsində məqsəd kükürdün və digər əlavələrin (məsələn, azotun) miqdarının azaldılmasıdır. Qurğunun xammalı ya neftin düzqovulmasından alınan dizel fraksiyası, ya da ikinci emal proseslərinin qazoylları ola bilər. İkinci emal proseslərindən olan qazoyllar xeyli miqdarda olefin karbohidrogenlərinə malik olurlar. Odur ki, dizel yanacağının hidrotəmizlənməsi qurğusunda həmin karbohidrogenlər doymuş karbohidrogenlərə çevrilməlidirlər ki, yanacaq saxlanması zamanı stabillik təmin olunsun. Məhsulun keyfiyyətinin yüksəldilməsi ilk növbədə kükürdün və **Konradsona** görə koklaşmanın miqdarının azaldılmasıdır. Məsələn, əksər yaxın şərq neftlərinin xam dizel fraksiyaları 1-2%-ə qədər kükürdə malik ola bilər. Atmosferin çirklənməsi ilə mübarizə bir çox ölkələri məcbur edir ki, əmtəəlik dizel yanacaqlarında kükürdün yol verilən miqdarı azaldılsın. Hələ bir neçə il əvvəl yanacaqda kükürdün icazə verilən miqdarı 1% təşkil edirdi. Lakin dizel yanacağı ilə işləyən avtomobillərin sürətlə artması ilə dünyada atmosferin çirklənmə səviyyəsi də yüksəlir. Atmosferin belə sürətlə çirklənməsinin ləngitmək məqsədilə əksər inkişaf etmiş ölkələrdə yanacaqda kükürdün icazə verilən miqdarı 0,005% kütlə və daha aşağı endirilmişdir. Şəkil 4.4-də qazoylun hidrokükürdsüzləşməsi qurğusunun sxemi verilmişdir.

Dizel xammalı xammal nasosu (P-101) ilə reaksiya qarışığı/xammal istilikdəyişdiricilərinə (E-103 və E-101) verilir. Bundan sonra o, qaynar dövr edən hidrogen axını ilə birləşir və reaktora (V-101) daxil olur. Reaktora alüminium oksid üzərində Co-Mo və ya Ni-Mo katalizatoru yüklənmişdir.



Şəkil 4.4. Qazoyun hidrokükürsüzləşməsi qurğusu. S.S.- soyuducusu

C-101 kompressor tərəfindən dövr etdirilən qaz əvvəlcə reaksiya qarışığı/xammal istilikdəyişdiricisində (E-102), sonra isə H-101 sobasında qızdırılır. Bundan sonra V-101 reaktoruna gedən yolda karbohidrogen xammal ilə qarışdırılır.

Reaktorda hidrokükürdsüzləşmə reaksiyası gedir və xammalda olan kükürlü və azotlu üzvi birləşmələrin parçalanması nəticəsində hidrogen sulfid və ammoniyak əmələ gəlir. Hidrokükürdsüzləşmə reaksiyası istilik ayrılması ilə getdiyindən, temperaturun artmasını məhdudlaşdırmaq üçün reaktorda katalizator təbəqələri arasındakı hissəyə soyuq hidrogen axını verilir. Reaktordan məhsullar qarışığı əvvəlcə reaksiya qarışığı/xammal istilikdəyişdiricilərində (E-101, E-104), sonra hava soyuducusunda (E-105) soyudulur. Bundan sonra yüksək təzyiq separatoruna (V-102) daxil edilir. Birbaşa E-105 hava soyuducusunun qarşısında reaksiya qarışığına kondensat çilənir. Məqsəd odur ki, H_2S və ammoniyakdan əmələ gələn ammonium sulfid həll olmuş hala keçsin və borular tutulmasın. Ammonium duzlarının məhlulu yüksək təzyiq separatorundan (V-102) çıxarılır və neft emalı zavodunun tullantı suları sisteminə göndərilir.

Dizel xammalı xammal nasosu (P-101) ilə reaksiya qarışığı/xammal istilikdəyişdiricilərinə (E-103 və E-101) verilir. Bundan sonra o, qaynar dövr edən hidrogen axını ilə birləşir və reaktora (V-101) daxil olur. Reaktora alüminium oksid üzərində Co-Mo və ya Ni-Mo katalizatoru yüklənmişdir. C-101 kompressor tərəfindən dövr etdirilən qaz əvvəlcə reaksiya qarışığı/xammal istilikdəyişdiricisində (E-102), sonra isə H-101 sobasında qızdırılır. Bundan sonra V-101 reaktoruna gedən yolda karbohidrogen xammal ilə qarışdırılır.

Hidrogen ilə zənginləşmiş qazlar yüksək təzyiqli separato-
rundan absorberə (V-107) daxil olur və burada H_2S dietanolaminin
dövr edən məhlulu tərəfindən udulur. H_2S -dən təmizlənmiş qaz təzə
hidrogen ilə qarışdırılır. Təzə və dövr edən hidrogen mərkəzdən-
qaçma kompressoru ilə (C-101) reaktordakı təzyiqli qədər
kompromizləşdirilir və hidrokükürdsüzləşdirmə reaktoruna qaydır.
Dövrədən qazın bir hissəsi soyuducu axın kimi katalizator
təbəqələri arasına verilir, qalan hidrogen isə reaksiya
qarışığı/xammal istilikdəyişdiricisində (E-102) və H-101 sobasında
qızdırıldıqdan sonra karbohidrogen xammalı ilə qarışdırılır.
Qarışdırma V-101 reaktoruna gedən yolda həyata keçirilir. Maye
karbohidrogenlər axını V-102 separatorundan, drosselləşdirmə
separatoruna (V-103) drosselləşdirilir. Drosselləşdirmə qazı H_2S -
dən təmizləmə qovşağına göndərilir və bundan sonra o, neft emalı
zavodunun yanacaq sistemə verilir. V-103 separatorundan çıxan
maye E-104 istilikdəyişdiricisində reaksiya qarışığının istiliyi ilə
qızdırılır və stabilləşmə kalonuna (V-104) daxil olur.

Stabilləşmə kalonunda hidrokükürdsüzləşmə reaktorunda
əmələ gələn qazlar, yüngül karbohidrogenlər və nafta qovulur.
Stabilləşmə kalonunun yuxarı məhsulunun buxarları E-109 hava
soyuducusunda kondensləşir və maye yuxarı məhsul tutumuna (V-
105) axır. Bu maye (qeyri-stabil nafta) stabilləşmə kalonunda
suvarma kimi istifadə olunur, onun artığı isə naftanın tutumuna
göndərilir.

Stabilləşmə kalonuna istilik orta təzyiqli buxar ilə daxil olur.
Stabilləşmə kalonunun kub məhsulu kükürdsüzləşdirilmiş dizel
yanacağıdır. Bu dizel yanacağı E-110 və E-111 istilikdəyiş-
diricilərində soyudulduqdan sonra saxlanmağa göndərilir.

Kükürdün miqdarı ultra az olan dizel yanacağı. Çox az miqdarda kükürdə (500 mq/kq-dan az) malik dizel yanacağıının istehsal prosesi olduqca sərt iş şəraitində aparılmalıdır. Bununla yanaşı texnoloji rejimə, katalizatorun passivləşməsinə, işçi siklin uzunmüddətliliyinə, xammalın xassələrinə qurğunun işçi parametrlərində və katalizatorun aktivliyindəki xırda dəyişikliklər belə güclü təsir göstərir.

Tələb olunan hidrokükürdsüzləşmə dərinliyini almaq üçün maye xammal və katalizator arasında yaxşı kontaktın təmin olunması vacibdir. Qazın və mayenin katalizator təbəqəsinin bütün köndələn kəsiyi boyu bərabər paylanması böyük əhəmiyyət kəsb edir. Katalizatorun daha bircinsli yüklənməsini və katalizatorun boş yığıldığı yerlərdə axının sərbəst keçməsi riskini minimuma endirmək üçün reaktorda katalizator təbəqəsi sıx yerləşdirilməlidir. Reaktorda təzyiq işin başlanğıcında katalizatoru xortumdan yükləmə zamanı olduğuna nəzərən az olur, amma işin gedişi prosesində daha stabildir.

Dövr edən qazda hidrogen sulfidin olması katalizatorun kükürdsüzləşdirici aktivliyini azaldır (qazda 5% həcm H_2S olduqda katalizatorun aktivliyi 25-30% azalır). Dərin hidrokükürdsüzləşməni həyata keçirmək üçün dövr edən qazdan H_2S -i yumaq lazım gəlir.

Xammalın xassələri kükürdsüzləşmənin dərinliyinə güclü təsir edir. Orta distillatlarda kükürdün çox hissəsi yalnız az tip alkiləvəzli benzotiofenlərdə və dibenzotiafenlərdə olur. Bu birləşmələr hidrokükürdsüzləşməyə münasibətdə fərqlənirlər. Düzqovulma qazoyllarında qaynama temperaturu artdıqca kükürdün miqdarı tədricən artır və $350^{\circ}C$ qaynama temperaturuna malik fraksiyada bu

göstərici pik həddinə çatır. Tərkibində dövr edən yüngül katalitik krekinq qazoylu olan xammal üçün ikiqat pik xarakterikdir və bu birləşmələrdə kükürd, əsasən benzotiofenlər və dibenzotiofenlər şəklindədir. Xammalın qovulması məhsulun rənginə əsaslı təsir göstərir. Rəng yaradan komponentlər xammalın ağır fraksiyalarında cəmləşir. Bundan başqa, reaktorda temperatur artdıqda və zaman keçdikcə rəng güclənir. Xammalın son qaynama temperaturunu azaltmaqla, məhsulun rəngini yaxşılaşdırmaq mümkündür.

4.1.5.4. Neft qalıqlarının hidrozənginləşdirilməsi prosesləri

Müasir dünya neft emalında aktual və mürəkkəb problemlərdən biri neft qalıqlarının – qudronların və mazutların zənginləşdirilməsi (metalsızlaşdırma, asfaltsızlaşdırma və kükürdsüzləşdirmə) və katalitik emalıdır (katalitik krekinq, hidrokrekinq). Qeyd edək ki, əksər yataqların neftlərində qudron və mazutun potensial miqdarı 20-55% həddindədir.

Belə proseslərin işlənilib hazırlanmasında yaranan çətinliklər hidrogenoliz və krekinq reaksiyalarının özlərinin həyata keçməsi ilə yox, xammalda olan metal-üzvi birləşmələrin katalizatorları dönməz olaraq zəhərləməsi hadisəsi ilə bağlıdır.

Neft qalıqlarının zənginləşdirilməsi və emalı zamanı xammal kimi keyfiyyət göstəriciləri baxımından daha çox əhəmiyyət kəsb edənlər metalların miqdarı (katalizatorun passivləşdirmə dərəcəsini və onun məsrəflərini müəyyən edir) və koklaşmasıdır (katalitik krekinq regeneratörlərində koks yüklənməsini və ya hidrogenləşmə proseslərində hidrogenin məsrəfini müəyyən edir). Məhz bu

göstəricilər qərb ölkələrində katalitik krekinq prosesləri üçün qalıq xammallarının təsnifatının əsası kimi götürülür. Bu təsnifatda metalların miqdarı və kokslaşmaya görə neft qalıqları aşağıdakı 4 qrupa bölünür:

Qruplar	Kokslaşma, % kütlə	Metalların miqdarı, q/ton
I	< 5	10-dan az
II	5-10	10-30
III	10-20	30-150
IV	>20	> 150

I. Yüksək keyfiyyətli xammal (məsələn, Manqışlaq və ya Qroznı neftlərinin mazutları). Bunlar öncədən hazırlama olmadan metal passivləşdiriciyə malik və regeneratordakı istiliyin kənarlaşdırılması ilə işləyən liftreaktor katalitik krekinq qurğularında emal oluna bilər.

II. Orta keyfiyyətli xammal. Bu xammal iki pilləli, istiliyi kənarlaşdırıla bilən son model katalitik krekinq qurğularında, öncədən hazırlıq olmadan emal oluna bilər, amma bu halda katalizatorun istifadə miqdarı yüksək olur və xammalın metalların zəhərləyici təsirinin passivləşdirilməsi aparılır.

III. və IV. Aşağı keyfiyyətli xammallar (məsələn, Qərbi Sibir, Romaşka qudronları). Onların katalitik emalı öncədən məcburi hazırlanmanı – metalsızlaşmanı və asfaltsızlaşmanı tələb edir.

Neft qalıqlarının yuxarıda göstərilən təsnifatı hidrokatalitik proseslərin xammallarının keyfiyyəti üçün də qəbul olunandır, amma bu proseslər üçün kokslaşma ilə müqayisədə, metalların miqdarı daha əhəmiyyətlidir.

Mazutların azkükürlü soba yanacaqlarına emalı üçün

“birbaşa olmayan” hidrokükürdsüzləşdirmənin aşağıdakı üsulları işlənilib hazırlanmış və həyata keçirilmişdir:

- mazutun vakuum (və ya dərin vakuum) qovulması və vakuum (dərin vakuum) qazoylunun hidrokükürdsüzləşdirilməsi və sonra qudron ilə qarışdırılması ilə (soba yanacağında kükürdün miqdarı 1,4-1,8% olur);

- mazutun vakuum qovulması və qudronun asfaltsızlaşdırılması, sonra vakuum qazoylunun və asfaltsızlaşdırma məhsulunun sonrakı kükürdsüzləşdirilməsi və onların asfaltsızlaşdırma qalığı ilə qarışdırılması (soba yanacağında kükürdün miqdarı 0,4-1,4% olur);

- mazutun vakuum qovulması və qudronun asfaltsızlaşdırılması, sonra vakuum qazoylu və asfaltsızlaşdırma məhsulu hidrokükürdsüzləşdirilir və onlar qarışdırılır (soba yanacağında kükürdün miqdarı 0,2-0,3% olur). Asfaltsızlaşdırma qalığı qazlaşdırılır və ya ayrılıqda emal olunmaqla bitum, pek, əlaqələndiricilər, yanacaq koksu və s. alınır.

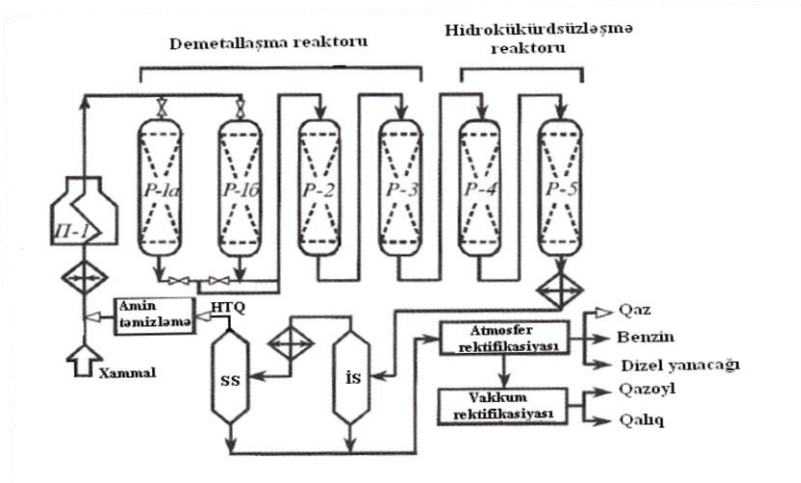
Neftin dərin qalıqsız emalını təmin etmək üçün bir neçə tip katalizatorlardan istifadə etməklə məhdud miqdarda metala malk neft qalığı birbaşa hidrokükürdsüzləşdirilir və ya qudron əvvəlcədən metalsızlaşdırıldıqdan və asfaltsızlaşdırıldıqdan sonra katalitik emal olunur. Neft qalıqlarının hidrokükürdsüzləşdirilməsi üçün müasir xarici qurğular öz aralarında, əsasən reaktor bloklarının sxemləri ilə fərqlənir və bu əlamətlərinə görə onlar aşağıdakı variantlara ayrılır:

1) Əvvəl yüksək məsaməliliyə malik metal tutumlu katalizatorlardan istifadə edilməklə hidrokükürdsüzləşdirmə prosesi çox təbəqəli reaktorda, sonra isə yüksək hidrokükürdsüzləşdirici aktivliyə malik katalizatorun istifadəsi ilə aparılır;

2) İki və çoxpilləli reaktorlarda hidrokükürdsüzləşdirici prosesinin aparılması üçün birinci reaktor stasionar təbəqəli katalizatorun iştirakı ilə ucuz metal katalizatorlar üzərində (çox vaxt regenerasiya olunmur) metallsızlaşdırma və asfaltsızlaşdırma üçün nəzərdə tutulmuşdur, sonuncu reaktorda isə metallsızlaşdırılmış xammalın hidrokükürdsüzləşdirilməsi həyata keçirilir;

3) Üçfazlı psevdosıxılmış katalizator təbəqəsinə malik reaktorda hidrokükürdsüzləşdirmə. Psevdosıxılmış təbəqə imkan verir ki, əlaqədə olan fazaların daha intensiv qarışdırılması, reaksiyaya girmənin izotermiki rejimi, xammalın konversiya dərəcəsinin saxlanması, fasiləsiz olaraq katalizatorun bir hissəsinin reaktordan çıxarılması, təzə və ya regenerasiya olunmuş katalizator əlavə edilməklə katalizatorun aktivliyinin sabit səviyyədə saxlanması təmin edilsin. Lakin böyük ölçülər və qalın divarlı reaktorların (yüksək təzyiq altında işləyən) kütləsi, katalizatorun çıxarılması və daxil edilməsi üçün şlüz sisteminin mürəkkəbliyi, böyük miqdarda kapital və istismar məsrəfləri kimi çatışmazlıqlar səbəbindən psevdosıxılmış layda hidrokükürdsüzləşdirmə və hidrokrekinq hələ də neft emalında geniş yayılmamışdır.

Sənayedə tətbiq olunmuş orijinal proseslərdən daha çox texnoloji cəhətdən çevik və kifayət qədər səmərəli olanı ağır neft qalıqlarının hidrokükürdsüzləşdirilməsinin “Xayval” prosesidir. Bu proses Fransa Neft İnstitutunda işlənib hazırlanmışdır. Bu prosesin prinsiplial texnoloji sxemi şəkil 4.5.-də verilir.



Şəkil 4.5. Fransa institutunun işləyib hazırladığı neft qalıqlarının hidroükürdsüzləşdirilməsi qurğusunun prinsipli texnoloji sxemi

Qurğunun reaktor bloku növbə ilə işləyən P-1a və P-1b mühafizə reaktorlarından, iki ardıcıl işləyən P-2 və P-3 əsas reaktorlardan (dərindən hidrometalsızlaşdırma reaktorlarından) və iki ardıcıl işləyən P-4 və P-5 hidroükürdsüzləşdirmə reaktorlarından ibarətdir. Mühafizə reaktorları (P-1a və P-1b) qarşılıqlı əvəzetmə rejimində işləyir: işləyən reaktorda katalizator metallsızlaşdırıcı aktivliyini itirdikdə, qurğunu saxlamadan digər ehtiyat reaktora keçirilir. Reaktorların fasiləsiz iş müddəti aşağıdakı kimidir: müdafiə reaktorları - 3, 4 ay; qalanları 1 il.

İlkin xammal (mazut, qudron) hidrogenə malik qaz ilə qarışdırılır, reaksiya qarışığı II-1 sobasında tələb olunan temperatura qədər qızdırılır, ardıcıl olaraq müdafiə və əsas reaktorlara verilir. Hidroükürdsüzləşdirmə məhsulları qaynar və soyuq qaz separatorlarında yanar separasiya olunur, sonra atmosfer və vakum kalonlarında stabilləşdirilmə və fraksiyalaşdırılma aparılır.

Prosesdə katalizator kimi hidrogenləşdirici metallarla modifikasiya olunmuş alüminium oksiddən istifadə olunur. Katalizator nahamar səthə malik olur və məsamələri “kirpi” formasındadır.

4.2. Neft xammalının katalitik hidrokrekinq prosesləri

Hidrokrekinq hidrogenləşdirici turşu xassəli polifunksional katalizatorlar (selektiv hidrokrekinq prosesində, həmçinin ələk effektinə malik olan) üzərində yumşaq temperaturalarda və hidrogenin yüksək təzyiqli altında neft distillatlarının və qalıqlarının katalitik emalı prosesidir.

Hidrokrekinq prosesi uyğun katalizator və texnoloji şərait seçildikdə istənilən neft xammalından yüksək çıxımla, geniş çeşiddə, yüksək keyfiyyətli neft məhsullarının alınmasına (sıxılmış C₃-C₄ qazları, benzin, reaktiv və dizel yanacağı, yağ komponentləri) imkan verir və bu proses neft emalını dərinləşdirən, iqtisadi cəhətdən əlverişli, çevik proseslərdən biridir.

Müasir neft emalında aşağıdakı tip hidrokrekinq prosesləri tətbiq olunur:

1) Sintetik kauçuk istehsalı üçün qiymətli xammal, avtomobil benzinləri üçün yüksək oktanlı komponent olan yüngül izoparafinlərin alınması məqsədi ilə benzin fraksiyasının hidrokrekinqi;

2) Oktan ədədini artırmaq üçün benzinlərin, donma temperaturunu aşağı salmaq üçün reaktiv və dizel yanacaqlarının selektiv hidrokrekinqi;

3) Aromatik karbohidrogenlərin miqdarını azaltmaq üçün

düzqovulma kerosin fraksiyasının və katalitik krekinq qazoyllarının hidroaromatiksizləşdirilməsi;

4) Eyni zamanda dizel fraksiyası almaqla katalitik krekinq xammalını hidrozənginləşdirmək üçün vakuum qazoylunun hidrokrekinqi;

5) Mühərrik yanacaqları və yüksək indeksli yağ əsasları almaq üçün vakuum distillatının hidrokrekinqi;

6) Mühərrik yanacağı, sürtkü yağları, az kükürlü soba yanacaqları və katalitik krekinq xammalı üçün xammal almaq məqsədi ilə neft qalıqlarının hidrokrekinqi.

4.2.1. Hidrokrekinq reaksiyalarının kimyası və mexanizminin xüsusiyyətləri, prosesin katalizatorları

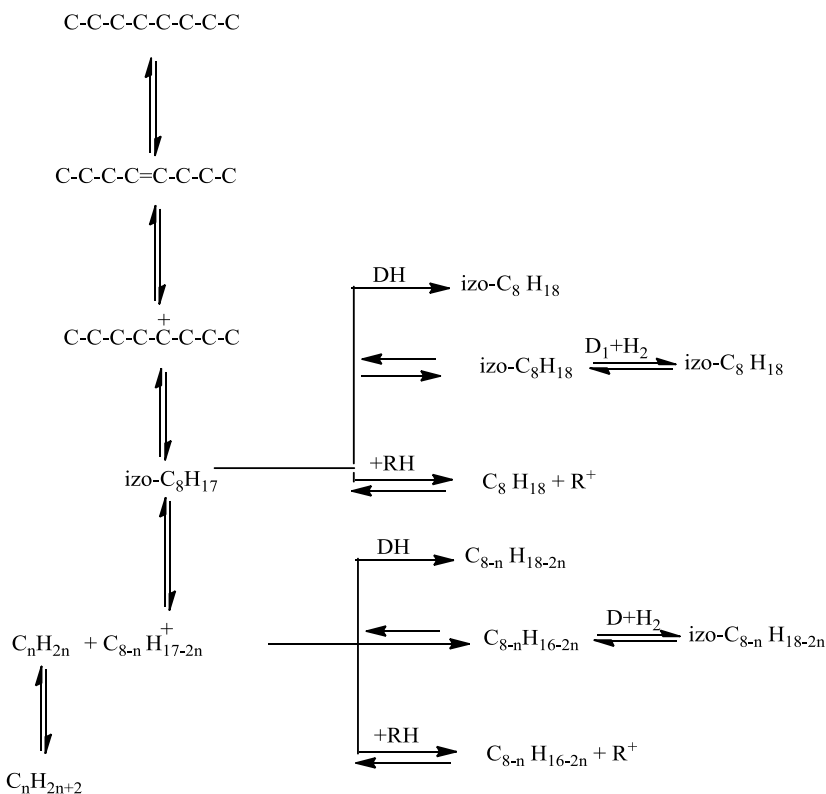
Hidrokrekinq prosesində müxtəlif tərkibli və xassəli katalizatorlardan istifadə olunur və onun nəticələri çox güclü dərəcədə katalizatorun xassəli ilə müəyyən olunur: hidrogenləşdirici və turşu aktivliyi, prosesin temperaturu. Ümumilikdə hidrokrekinq katalizatorlarını: - yüksək hidrogenləşdirici və az turşu aktivliyinə malik olan; - nisbətən yüksək olmayan hidrogenləşdirici və yüksək turşu aktivliyinə malik katalizatorlar qrupuna ayırmaq olar.

Alkanlar.

Hidrokrekinq şəraitlərində alkanlar aşağıdakı reaksiyaya daxil olur:



Müəyyən temperatur intervalında alkanların hidrokrekinqi karbokation mexanizmi üzrə gedir. Bu mexanizmi aşağıdakı sxem ilə təsvir etmək olar:



Qeyd: D - hidrogenləşdirmə-hidrogenləşdirmə aktiv mərkəzləri; KH - aktiv turşu mərkəzləri.

Hidrokrekinq məhsullarının çıxımlarının nisbətləri karbokationların izomerləşməsi, onların parçalanması, stabilləşməsi sürəti ilə müəyyən olunur. Üç karbon atomundan az karbon atomuna malik fraqmentlərin ayrılması ilə karbokationların parçalanması reaksiyası güclü endotermik proses olduğundan və hidrokrekinq prosesində temperatur yüksək olmadığından, parçalanma zamanı demək olar ki, metan və etan əmələ gəlmir. Yüksək turşu aktivliyinə və mülayim hidrogenləşdirici aktivliyə malik olan katalizatorlar üzərində çoxlu karbon atomlarına malik və

sürətlə parçalanan karbokationların doyması az dərəcədə gedir, odur ki, izobutanın çıxımı çox və ilkin normal alkanın izomerlərinin çıxımı az olur. Karbokationda karbon atomlarının sayı artdıqca, tarazlıq izomerləşmə dərəcəsinin artması tərəfə yönəlir. Onların parçalanması zamanı əmələ gələn və sonra stabilləşən alkanlar termiki tarazlıqdakından daha çox dərəcədə izomerləşmiş olur.

Yüksək hidrogenləşdirici və mülayim turşu aktivliyinə malik katalizatorlar üzərində karbokationların intensiv doyması baş verir və nəticədə molekulda çoxlu karbon atomu olan alkanlar əmələ gəlir və hidrokrekinq məhsulunda izoalkan:normal alkan nisbəti yüksək olmur.

Katalizatorun turşu və hidrogenləşdirici aktivliyi nisbətinin hidrokrekinqin nəticəsinə təsiri cədvəl 4.2-də verilir. Bu məlumatları nəzərə almaq lazımdır ki, alümosilikat üzərinə daxil edilmiş nikel (nikel sulfidə nəzərən daha yüksək hidrogenləşdirici aktivliyə malikdir), onun turşu aktivliyini bir qədər azaldır (aktiv protonların əvəz olunması hesabına). Nikel sulfid hidrogenləşdirici xassəsi ilə yanaşı, müəyyən miqdarda turşu aktivliyinə də malik olur. Beləliklə, alümosilikat üzərində nikel katalizatoru yüksək hidrogenləşdirici və çox olmayan turşu aktivliyinə, alümosilikat üzərində nikel sulfid isə yüksək turşu aktivliyinə və mülayim hidrogenləşdirici aktivliyə malik olur. Müqayisə üçün, eyni şəraitdə alümosilikat üzərində hidrokrekinqin nəticələri də cədvəl 4.2-də verilmişdir. Cədvəldən görünür ki, alümosilikat üzərində nikel sulfid katalizatorunun iştirakı ilə ümumi çevrilmə dərəcəsi, alümosilikat və üzərində nikel katalizatoru olan alümosilikat iştirakı ilə olduğundan xeyli çoxdur.

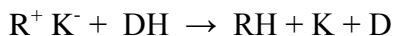
Cədvəl 4.2. Dekanın hidrokrekinin nəticələri

Şərait: 228°C; 82MPa; $H_2 : C_{10}H_{22}$ mol nisbəti = 10; xammalın verilməsinin həcmi sürəti 8 saat⁻¹

Göstəricilər	Katalizatorlar		
	alümosilikat	alümosilikat üzərində 6,6% nikel	alümosilikat üzərində 6,6% nikel sulfid
Çevrilmə dərəcəsi, %	2,5	7,8	52,8
Məhsulların tərkibi, mol (100 ml ilkin dekana görə)			
CH ₄	0,01	0,28	0,92
C ₂ H ₆	-	0,05	0,05
C ₃ H ₈	0,3	0,33	7,9
C ₄ H ₁₀	0,2	0,9	6,8
izo-C H	1,3	0,07	21,5
C ₅ H ₁₂	0,1	1,2	2,6
izo-C ₆ H ₁₄	0,9	0,12	18,7
izo-C ₇ H ₁₆	0,06	1,0	2,0
C ₇ H ₁₆	0,3	0,07	4,6
C ₈ H ₁₈	0,01	0,87	0,2
C ₉ H ₂₀	0,03	0,47	1,1
izo-C ₁₀ H ₂₂	0,01	0,52	1,0
C ₁₀ H ₂₂	0,3	4,5	5,5
Alkenlər	97,5	92,1	47,2
Nisbət:	0,05	0	0
izo- C ₄ H ₁₀ : C ₄ H ₁₀	2	0,08	4,57
izo- C ₅ H ₁₂ : C ₅ H ₁₂	13	0,06	8,30
izo- C ₆ H ₁₄ : C ₆ H ₁₄	15	0,12	9,35
izo- C ₇ H ₁₆ : C ₇ H ₁₆	30	0,09	23
C ₃ + C ₄ + C ₅ + C ₆ Σ reaksiya məhsulları	0,845	0,355	0,880

Bu, hidrogenləşdirici – dehidrogenləşdirici aktiv mərkəzlərdə alkenlərin (az qatılıqlarda) əmələ gəlməsi ilə izah olunur, belə ki, alkenlər asanlıqla karbokationların əmələ gəlməsini inisiatorlaşdırırlar; hidrogenləşdirici – dehidrogenləşdirici aktiv mərkəzlər,

həmçinin qonşu turş mərkəzlərin kokslaşmasının da qarşısını alır. Yüksək hidrogenləşdirici aktivliyə malik katalizator üzərində krekinqin zəif sürəti ehtimal ki, karbokationların aşağıdakı tipdə reaksiyalarla doyması ilə izah oluna bilər:



Eyni sayda karbon atomlarına malik izoalkanların böyük miqdarda alınması (çevrilmiş alkana nəzərən) və krekinq məhsullarının az şaxələnməsi göstərir ki, bu tip reaksiya böyük sürətlə gedir.

Mülayim hidrogenləşdirici aktivliyə malik katalizator üzərində karbokationun belə mexanizm ilə doyması, görünür ki, ya ümumiyyətcə getmir və ya ikili- C_3^+ və üçlü- C_4^+ tipli davamlı, uzun müddət yaşaya bilən ionlar üçün baş verir. Nəticədə, hidrokrekinq məhsullarının tərkibi (alkenlərin aydın olan iştirak etməməsi nəzərə alınmadan) eyni şəraitdə alümosilikat katalizatorları üzərində katalitik krekinq məhsullarının tərkibinə olduqca yaxındır.

Katalizatorun turşuluğunun artmasının və hidrogenləşdirici aktivliyinin azalmasının təsiri alümosilikat üzərində nikel katalizatoru ilə dekanın hidrokrekinqi prosesində dekana kükürd əlavə edilməklə öyrənilmişdir. Bu təsir izo- $C_5H_{12} : C_5H_{12}$ nisbətində özünü daha aydın göstərir. Nikel nikel sulfidə çevrildikcə, həmin nisbət artır və bu artım nikelin tamamilə sulfid formasına keçməsinə qədər davam edir.

Turşu xassələrinə malik olmayan katalizator üzərində alkan molekulunda müxtəlif C–C əlaqəsinin hidrogenolizi müxtəlif katalizatorlar üçün müxtəlif sürətlərdə gedir.

Daşıyıcı turş xassəli olmadıqda, platin katalizatoru üzərində müxtəlif C–C əlaqələrinin hidrogenolizi bir-birinə yaxındır, nikel

isə kənar C–C əlaqələrinin qırılmasını kəskin artırır və nəticədə metan əmələ gəlir.

Alümkobalt molibden katalizatoru müxtəlif C–C əlaqələrinin qırılmasına eyni qaydada təsir edir.

Turşu daşıyıcı istifadə edildikdə hidrokrekinq məhsullarının tərkibi karbokation proseslərinin böyük miqdarda əmələ gəlməsi istiqamətinə dəyişir. Alümosilikat daşıyıcı üzərində katalizatorun hidrogenləşdirici komponentinin dekanın 8,35 MPa təzyiqdə və 228°C-də hidrokrekinqi məhsullarının izomerləşmə dərəcəsinə təsiri aşağıdakı məlumatlardan görünür (C₅ və C₆ fraksiyaları):

	C ₅	C ₆
İzoalkanlar : alkanlar		
platin üzərində	0,09	0,07
platin sulfid üzərində	2,0	2,5
kobalt üzərində	0,4	0,8
kobalt sulfid üzərində	8,2	8,5

Alkanların molekulların kütlələri artdıqca, hidrokrekinq sürəti artır. Belə ki, eyni hidrokrekinq şəraitində oktanın çevrilmə dərəcəsi 53%, heksadekanın çevrilmə dərəcəsi 95% olur.

Yüksək turşu aktivliyinə malik katalizator üzərində, molekulunda çoxlu sayda karbon atomları olan hidrokrekinq məhsulları daha çox dərəcədə izomerləşmiş olur və izo-C_nH_{2n+2} : C_nH_{2n+2} nisbəti n-in qiyməti artdıqca yüksəlir. Az turşu aktivlikli və yüksək hidrogenləşdiriciyə malik katalizatorlar üçün müxtəlif sayda karbon atomlarına malik hidrokrekinq məhsullarında izomerləşmə dərəcəsi az fərqlənir. Belə ki, 371°C temperaturda, 6,9 MPa təzyiqdə və çevrilmə dərəcəsi 53% olduqda heksadekanın

alümosilikat üzərində, platin katalizatoru iştirakı ilə hidrokrekinq məhsullarında izoalkanların alkanlara nisbəti 1,4 (butanlar üçün), pentanlar üçün 2,3 və heksanlar üçün 1,6 olur.

Hidrokrekinq temperaturu artdıqca karbokationların izomerləşmə sürətinin, onların parçalanma sürətinə nisbəti azalır və nəticədə hidrokrekinq məhsullarında izoalkanların normal alkanlara nisbəti də azalır. Üçlü karbon atomuna malik izoalkanlar katalitik krekinqdə olduğu kimi, şaxələnməmiş alkanlara nəzərən daha böyük sürətlə hidrokrekinqə uğrayır.

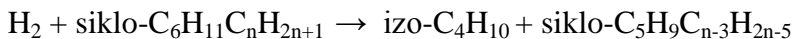
Sikloalkanlar. Uzun alkil zəncirli sikloalkanlar yüksək turşu aktivliyinə malik katalizator üzərində hidrokrekinqə uğradıldıqda, alkanlar hidrokrekinqdə olduğu tipdə parçalanmaya məruz qalır. Sikloalkan həlqələri davamlıdır və həlqələrin hidrogenolizi az dərəcədə gedir. C_{10} -alkansikloheksanlar və daha yüksək molekullar, əsasən izobutan və sikloalkanlar əmələ gətirməklə parçalanır. Əmələ gələn sikloalkanlar, əsasən siklopentanlardır. Yüksək olmayan temperaturalarda bu reaksiyalar kifayət qədər yüksək selektivliklə gedir.

İlkin sikloalkanın parçalanma məhsullarının molyar çıxımı belədir: 60%-dən az olmayan ümumi butanlar (əsasən izobutan) və 40% ilkin sikloalkanda olduğundan 4 karbon atomu az olan sikloalkanlar (əsasən siklopentanlar). Hidrokrekinq zamanı həlqələrin 80%-dən çoxu saxlanılır. Digər hidrokrekinq məhsullarının çıxımı çox deyil, C_3 , C_5 - C_7 alkanlar və C_6 - C_9 sikloalkanlar əmələ gəlir. Bütün hallarda siklopentan əmələ gəlmir. izo- C_5H_{12} : C_5H_{12} nisbəti butanlar üçün olduğu kimi, termodinamiki tarazlıqda olan nisbətə nəzərən xeyli çoxdur. Karbon atomlarının sayı $n=4$ -dən çox olan sikloalkanlar termodinamiki tarazlıq qatılığına yaxın qatılıqda

siklopentanlara malik olur. Lakin karbon atomlarının sayı $n=4$ olan sikloalkanlar üçün siklopentanlar/sikloheksanlar nisbəti tarazlıq halında olduğu hala nisbətən 3 dəfə çoxdur. İlk sikloheksanda olan sayda karbon atomlarına malik məhsulların tərkibi çox güman ki, termodinamik tarazlığa yaxın olan izomerlər qarışığından ibarətdir.

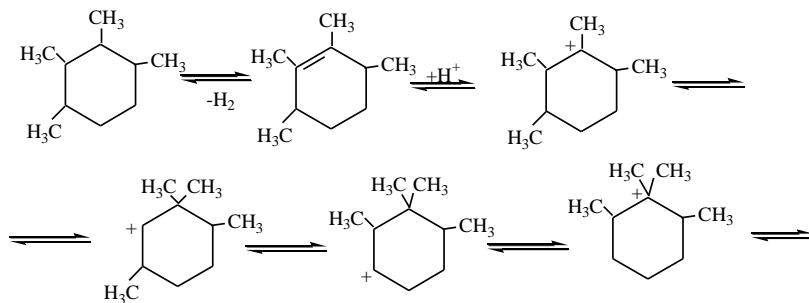
Alkan-sikloheksan molekulunda karbon atomlarının sayı 10-dan az olduqda, reaksiyaların xarakteri kəskin dəyişir. 1,2,4-trimetilsikloheksantetrametil-sikloheksana nəzərən iki tərtib az sürətlə hidrokrekinqə uğrayır. Bu zaman hidrokrekinq məhsullarında sikloalkan həlqələrinin çıxımı azalır, krekinqin əsas məhsulları C_4 - C_5 alkanlardır.

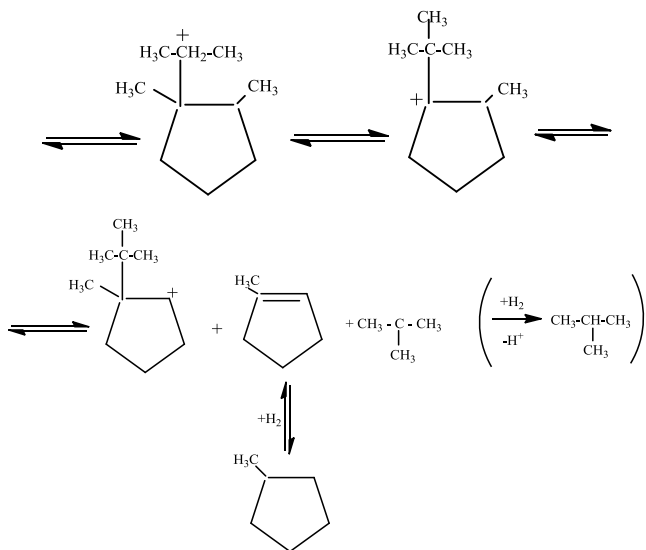
Temperatur artdıqca



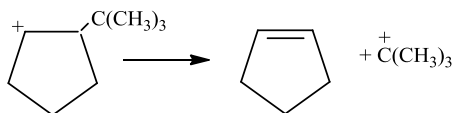
reaksiyasının selektivliyi azalır. Belə ki, tetrametilsikloheksanın hidrokrekinqinin temperaturu 291°C -dən 348°C -ə qədər qaldırılsa, metilsiklopentanın molyar çıxımı 77% -dən 61% -ə qədər azalar.

Qısa alkilzəncirli C_{10} və daha yüksək molekululu alkan-sikloalkanların hidrokrekinqinin xüsusiyyəti mexanizmin aşağıdakı sxemi ilə izah oluna bilər:

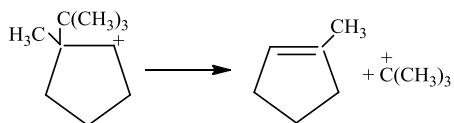




Bu tip reaksiya **cütləşmə reaksiyası** adını almışdır. Trimetilsikloheksanın hidrokrekinqə uğradıldığı zaman hidrokrekinqin aşağı sürətli olması, cütləşmə reaksiyalarının rolunun az və həlqənin hidrogenolizinin rolunun çox olması bu sxem daxilində onunla izah oluna bilər ki,

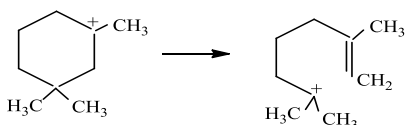
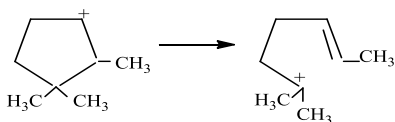


parçalanması

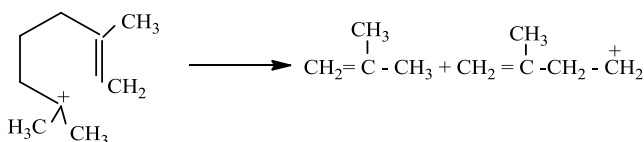
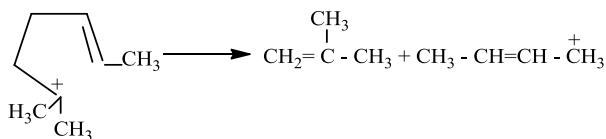


parçalanmasına nəzərən daha endotermikdir. Bu, birinci halda qırılan əlaqənin yüksək möhkəmliyi ilə əlaqədardır. Yüksək turşu aktivliyinə malik katalizator üzərində hidrokrekinq zamanı

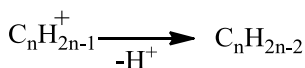
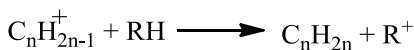
sikloalkan həlqələrinin yüksək davamlılığı onunla izah olunur ki, həlqə qırılarkən, əmələ gələn karbokation üçün



əks reaksiya parçalanma reaksiyasına



və

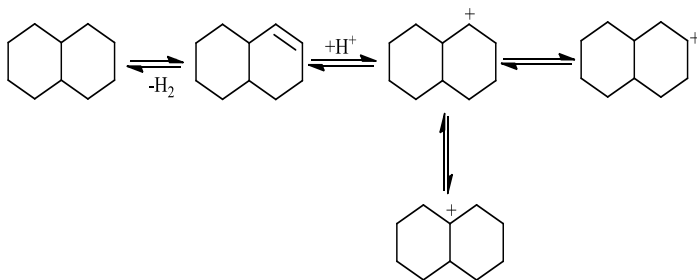


reaksiyalarına nəzərən daha sürətlə gedir.

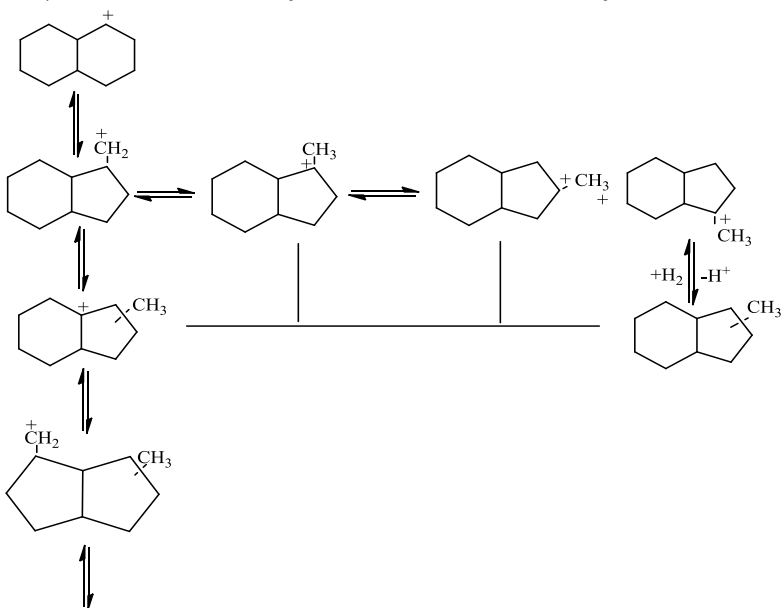
Bisiklik sikloalkanlar yüksək turşu aktivlikliyinə malik katalizator üzərində, əsasən siklopentanın çıxımı çox olmaqla monosiklik törəmələrə çevrilir. Çevrilmənin bisiklik məhsulları arasında pentalkanlar üstünlük təşkil edir. Dekalin üçün çevrilmə

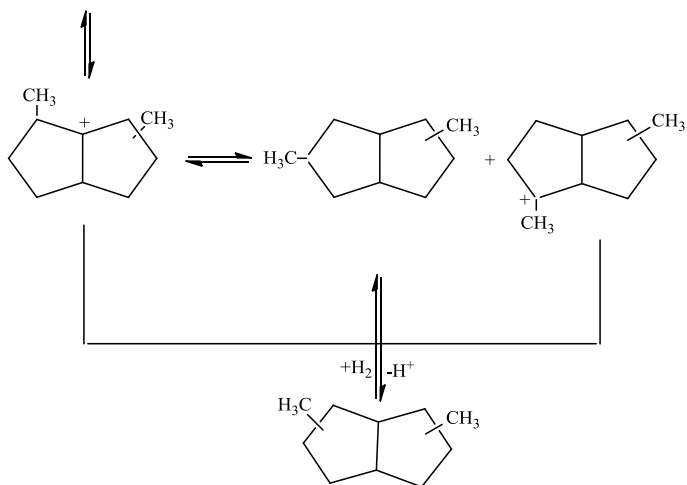
sxemi aşağıdakı kimi verilə bilər:

1) Karbokationların əmələ gəlməsi:



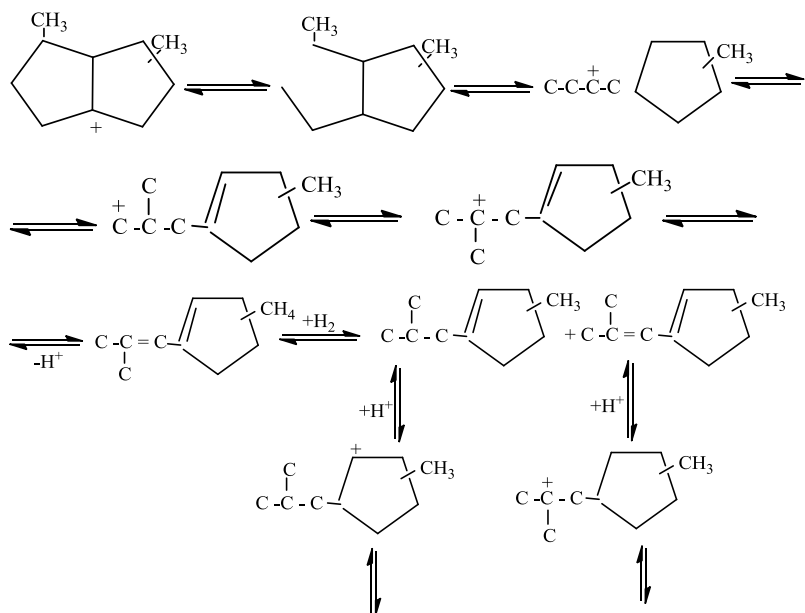
2) İonların izomerləşməsi və sonrakı stabilləşməsi:

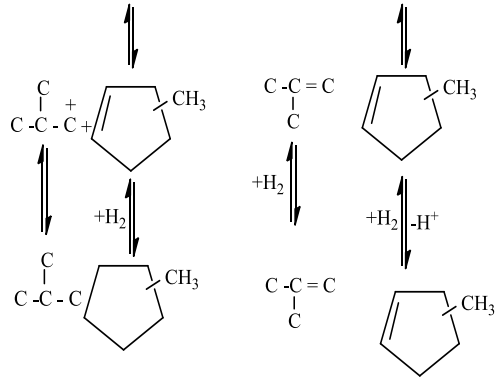




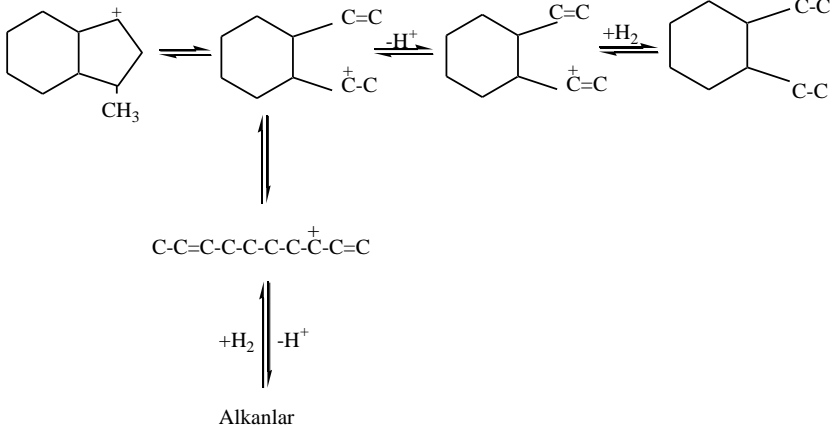
3) İonların izomerləşməsi və sonrakı parçalanması:

A tipli

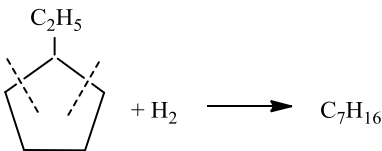


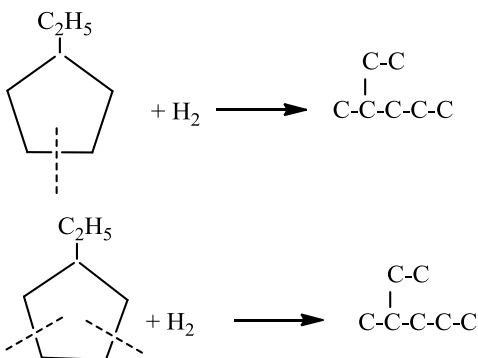


B tipli



Aşağı turşu aktivliyinə malik katalizatorlar üzərində, əsasən hidrogenoliz gedir. Belə ki, turşu olmayan daşıyıcı üzərində, platin katalizatorun iştirakı ilə etilsiklopentan, əsasən aşağıdakı çevrilmələrə məruz qalır:

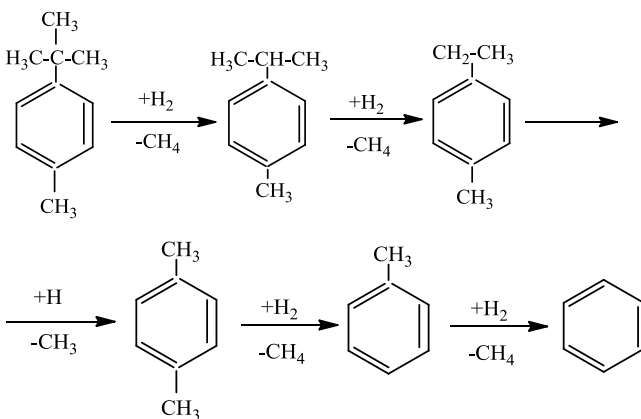




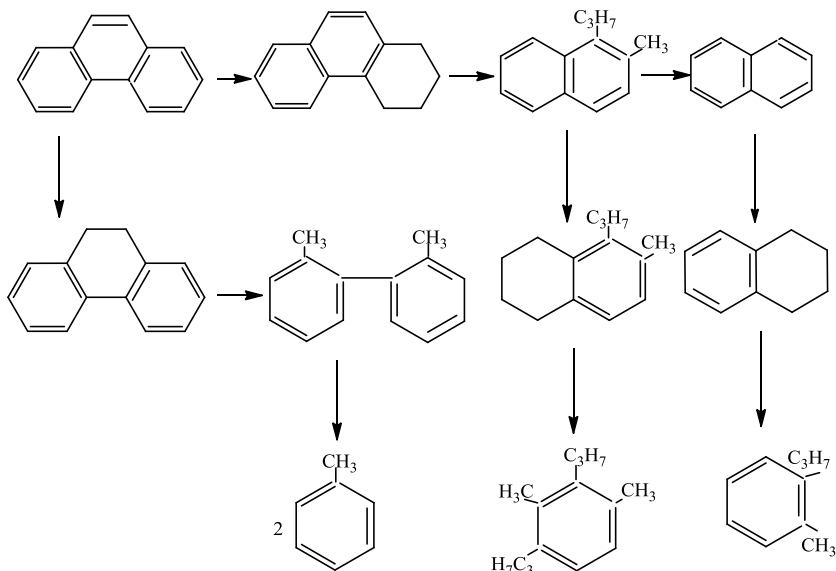
Aşağı turşu aktivliyinə malik katalizatorlar üzərində sikloalkanların hidrokrekinqi zamanı çoxlu miqdarda kiçik molekullu alkanlar (C₁-C₃) əmələ gəlir.

Arenlər.

Arenlərin hidrogenləşməsi istilik ayrılması ilə gedir. Yüksək hidrogenləşdirici və aşağı turşu xassəli katalizatorlar üzərində alkilbenzolların hidrokrekinqi zamanı, əsasən aşağıdakı sxem üzrə metanın ayrılması baş verir:



Bu tip katalizatorlar üzərində kondensləşmiş arenlərin hidrokrekinqi, əsasən aşağıdakı sxem üzrə gedir:



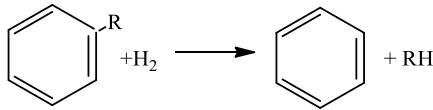
Hidrokrekinq məhsullarının tərkibi paralel və ardıcıl reaksiyaların sürətlərinin nisbəti ilə müəyyən olunur. Bu nisbət katalizatorun xassələrindən və prosesin temperaturundan asılıdır.

Bəzi katalizatorlar üzərində alkilbenzolların hidrogenləşməsi sürəti alkil əvəzləyicilərin sayı artdıqca azalır və əvəzləyicilərdə karbon atomlarının sayından az asılıdır. Digər katalizatorlar üzərində hidrogenləşmə sürəti benzol həlqəsinin əvəzləyicilərindən demək olar ki, asılı deyil.

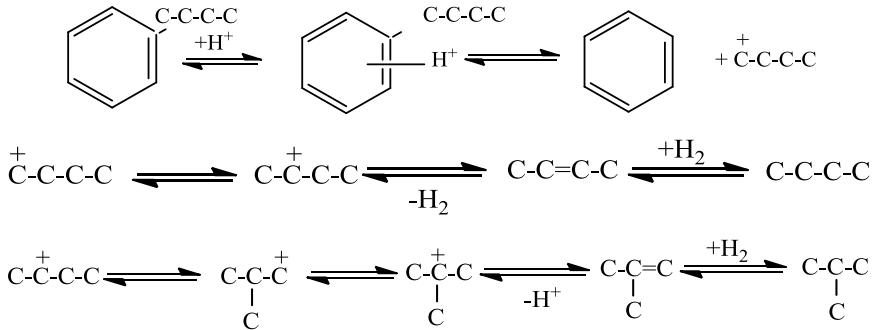
Polisiklik arenlər üçün görünür ki, bütün katalizatorlar üzərində birinci həlqə ikincidən sürətlə, ikinci isə üçüncüyə nəzərən sürətlə hidrogenləşir.

Yüksək turşu aktivliyinə malik katalizatorlar üzərində

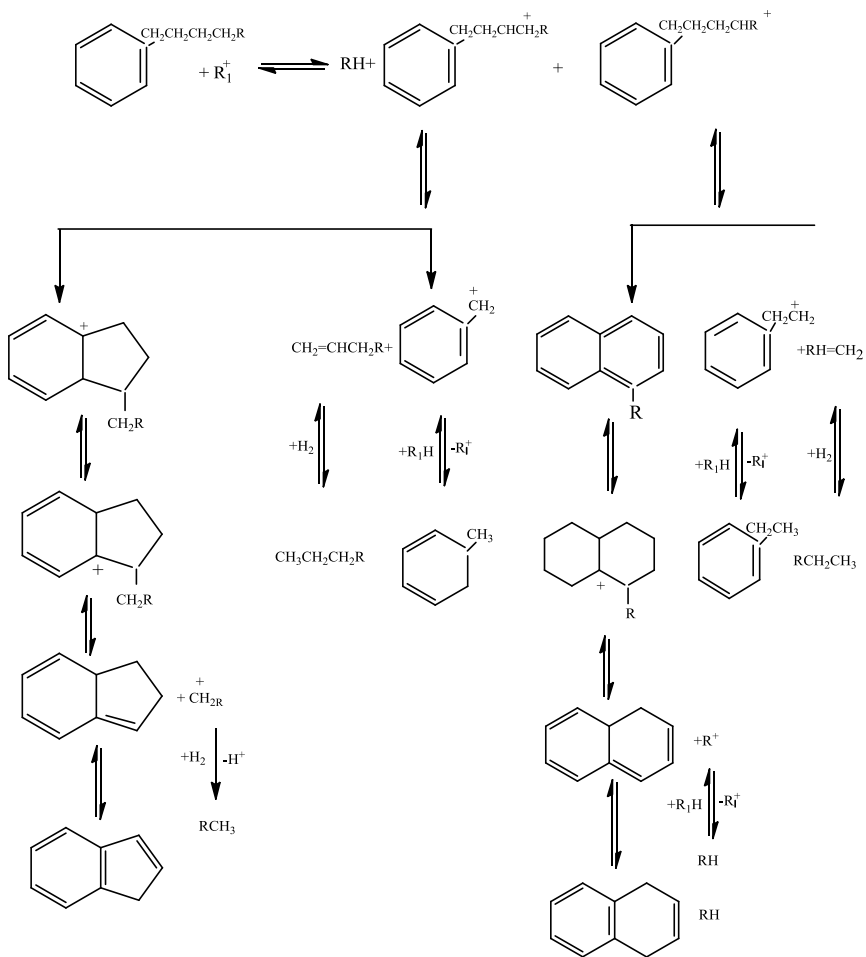
arenlərin reaksiyaları çoxnövlü və mürəkkəbdir. Alkil zəncirində üçdən beşə qədər karbon atomuna malik alkilbenzollar katalitik krekinqdə olduğu kimi, əsasən dealkilləşməyə məruz qalır:



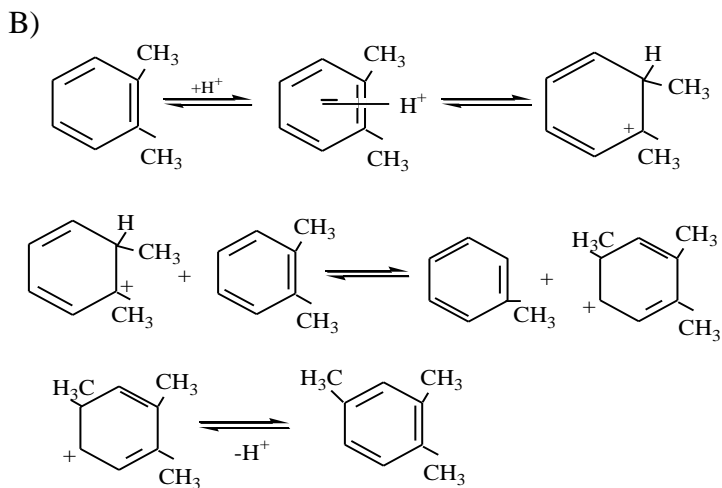
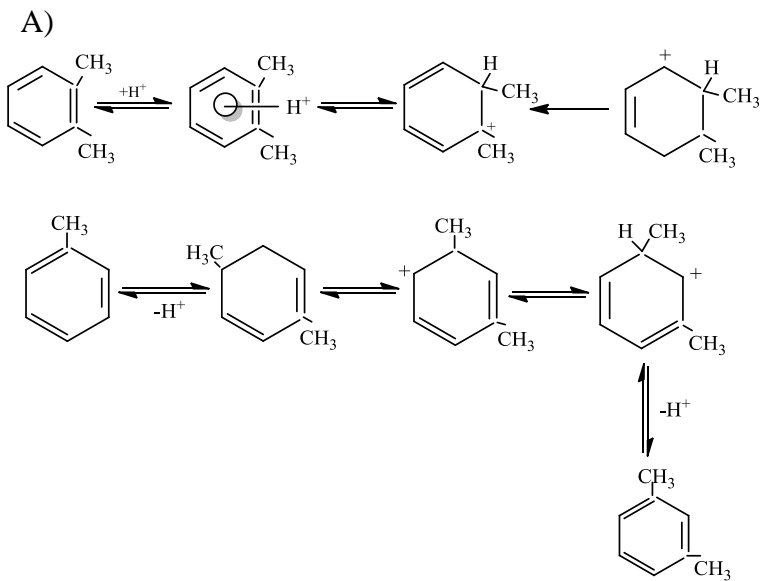
Dealkilləşmənin mexanizmi aşağıdakı kimi yazıla bilər:



Daha uzun alkilzəncirli benzollar üçün məhsulların tərkibi daha mürəkkəbdir. Çoxlu sayda karbon atomlarına malik alkil karbokationlar asanlıqla parçalanır və alkanlar qarışığı - alkil zəncirinin ion parçalanması və sonradan alkenlərin hidrogenləşməsi ilə alınan məhsullar əmələ gəlir. Bundan başqa, prosədə tetralin və indan əmələ gəlir. Görünür ki, reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Metil- və etilbenzollar üçün dealkilləşmə prosesi energetik cəhətdən çətinləşmiş olur, əsasən izomerləşmə (A) və disproporsiyalaşma (B) baş verir:



Yüksək turşuluğa malik katalizatorlar üzərində polisiklik arenlərin çevrilmələrinə hidrogenləşmə, həlqənin parçalanması ilə

yanaşı, hidrogenləşmənin aralıq məhsullarının dərin izomerləşməsi və parçalanması, alkil əvəzləyicilərin disproporsiyalaşması, dealkilləşmə də daxildir. Nəticədə əmələ gələn arenlər, əsasən tetralin və indanın törəmələrindən, sikloalkanlar isə əsasən pentanların, hidroindanın və tetralinin törəmələrindən ibarətdir. Əmələ gələn alkanlar üçün yüksək izoalkanlar: şaxəli olmayan alkanlar nisbəti, metan və etanın aşağı çıxımı xarakterdir.

4.2.2. Hidrokrekinq prosesinin əsas parametrləri

Temperatur. Hidrokrekinq prosesi üçün optimal temperatur 360-440°C-dir. Katalizatorun aktivliyi azaldıqca, temperatur tədricən aşağı sərhəddən yuxarı sərhədə qədər qaldırılır. Daha aşağı temperaturlarda krekinq reaksiyası kiçik sürətlə gedir, lakin bu zaman məhsulların tərkibi naftenlərin böyük miqdarda olması və izoparafin/n-parafin nisbətinin yüksək olması baxımından daha əlverişlidir. Temperaturun həddən çox artırılması termodinamiki faktorlarla (polisiklik aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşməsi reaksiyası), qaz- və koks əmələgəlmənin güclənməsi ilə məhdudlaşır.

Hidrokrekinqin istilik effekti hidrogenləşmə və parçalanma reaksiyalarının nisbəti ilə müəyyən olunur. Adətən parçalanmadakı mənfi istilik effekti hidrogenləşmədəki müsbət istilik effekti ilə kompensasiya olunur. Təbii ki, hidrokrekinq dərinliyi nə qədər yüksək olarsa, ümumi prosesin izotermiki istilik effekti də yüksək olur. Odur ki, onun aparat tərtibatı zamanı, adətən reaksiya zonasından artıq istiliyin kənarlaşdırılması imkanı nəzərdə tutulur ki, reaksiya qarışıqı həddən artıq qızmasın. Stasionar katalizatorlu

reaktordan istifadə edildikdə, reaktora katalizator bir neçə təbəqə ilə elə tökülür ki, onların arasında axın (adətən hidrogenə malik soyuq qaz qarışığı) ilə soyutma mümkün olsun.

Təzyiq. Müəyyən edilmişdir ki, hidrokrekin qın ümumi prosesinin limitləşdirici mərhələsi xammalın doymamış birləşmələrinin, xüsusən də polisiklik aromatik karbohidrogenlərin hidrogenləşməsidir. Odur ki, dərin hidrokrekin q katalizatorları yüksək turşu aktivlikləri ilə yanaşı, həm də kifayət qədər hidrogenləşdirici aktivliyə malik olmalıdır. Hidrogenləşmə reaksiyasının sürətinə reaksiya qarışığının faza vəziyyəti (qaz + maye + bərk) əsaslı təsir göstərir. Bütövlükdə hidrogenləşdirici tip katalizatorlar üzərində təzyiq artdıqca həm reaksiyaların sürəti, həm də hidrokrekin dərinliyi artır. Katalizator nə qədər az aktivdirsə və hidrokrekin q xammalı nə qədər ağırdırsa, minimal qəbul olunan temperatur bir o qədər yüksək olur.

Yüksək turşu aktivliyinə və aşağı hidrogenləşdirici aktivliyə malik katalizatorlar üzərində xammalın hidrokrekin q sürəti təzyiqdən daha mürəkkəb şəkildə asılı olur. Yüksək olmayan təzyiqdə katalizator səthində hidrogenin qatılığı az olur və katalizatorun turş mərkəzlərinin bir qismi koks ilə passivləşmə nəticəsində prosesdə iştirak etmir. Digər tərəfdən, təzyiq həddən artıq yüksəldikdə, hidrogenin qatılığı təkcə metallik (hidrogenləşdirici) mərkəzlərdə deyil, həm də turş mərkəzlərdə artır, nəticədə olefindən keçməklə karbokation siklinin inisiatorlaşdırılma mərhələsi ləngiyir.

Əksər hidrokrekin q sənaye qurğuları 15-17 MPa təzyiq altında işləyir. Nisbətən bahalı katalizatorlardan istifadə edildikdə, neft qalıqlarının hidrokrekin q üçün 20 MPa təzyiq kifayət edir.

Birbaşa yüngül qazoyllarında azotun miqdarı az olduqda

hidrokrekinqi nisbətən aşağı təzyiqdə - 7 MPa-la yaxın təzyiqdə aparmaq olur.

Hidrokrekinq prosesinin minimal temperaturda aparılmasının əlverişli olması səbəbindən xammalın verilməsinin həcmi sürəti, adətən aşağı olur (0,2-0,5 saat⁻¹). Proses yumşaq hidrokrekinq rejimində aparıldıqda xammalın verilməsinin həcmi sürəti yüksək olub 1saat⁻¹-ə çatır. Xammalın konversiyasını artırmaq üçün məqsədli məhsuldan yuxarı temperaturda qaynayan fraksiyaların resirkulyasiyasından istifadə olunur.

Hidrogenə malik qazın emal olunan xammala görə dövriyyəsinin nisbəti prosesin təyinatından asılı olaraq 800-2000 m³/m³ həddində olur. Hidrogenin məsrəfi prosesin təyinatından, prosesin rejimindən, hidrokrekinqin dərinliyindən və digər faktorlardan asılı olur. Hidrokrekinq məhsulları nə qədər yüngül və hidrokrekinqə uğrayan xammal nə qədər ağır olarsa, bir o qədər hidrogen məsrəfi artır və hidrogen:xammal nisbəti bir o qədər yüksək olur.

4.2.3. Benzin fraksiyalarının hidrokrekinqi

Benzin fraksiyalarının məqsədli təyinatı C₅-C₆-izoparafın karbohidrogenlərinin alınmasıdır. Bu karbohidrogenlər sintetik kauçuklar istehsalı üçün qiymətli xammaldır. Müasir dünya neft emalında bu proses geniş yayılmamışdır (cəmi 10-a qədər qurğu istismar olunur). Bu prosesin əhəmiyyəti avtomobil benzinlərində aromatik karbohidrogenlərin miqdarına məhdudiyətlər qəbul olunduğundan getdikcə artmalıdır.

Bu proses üçün təklif olunmuş çoxlu sayda katalizatorlardan seolitə malik bimetallik katalizatorlar (katalitik zəhərlərə qarşı

davamlıdırlar) sənayedə tətbiq olunmuşdur.

Qaynama intervalı 85-180°C olan benzin fraksiyalarının 350°C-də və 4 MPa təzyiqdə, xammalın 0,5-1,5 saat⁻¹ həcmi sürəti və qalığın resirkulyasiya şəraitində hidrokrekinq prosesində quru qazın (C₁-C₂) çıxımı az olur və 31% izobutan, 16% izopentanlar və 10% izoheksanlar almaq olur.

4.2.4. Məhdud miqdarda benzola və olefinlərə malik avtomobil benzinləri istehsalı üçün yeni texnoloji proseslər

Neft emalına ekoloji tələblərin fasiləsiz olaraq artması ilə əlaqədar olaraq tərkibində 1%-dən az benzol, arenlərin ümumi miqdarı 25-30% və alkenlərin ümumi miqdarı 6%-dən az olan ekoloji daha təmiz reformilləşdirilmiş benzin istehsalının həyata keçirilməsi nəzərdə tutulur.

Riformatların benzola malik fraksiyalarının alkülləşməsi avtomobil benzinlərinin ekoloji xarakteristikasını yaxşılaşdırmaq üçün daha səmərəli prosesdir. Ümumittifaq Elmi Tədqiqat Neft Emalı İnstitutunda (ÜETNEİ) (Rusiya Federasiyası) alkülləşmə prosesi işlənib hazırlanmışdır. Riformatın baş fraksiyası (q.b. -90°C) 25%-ə qədər benzola malik olur və onun alkülləşməsi üçün alkülləşdirici agent kimi termodestruktiv proseslərin və ya katalitik krekinqin etilen-propilen-butilen fraksiyaları istifadə olunur. Proses seolitə malik katalizator iştirakı ilə 300-450°C temperaturda və 5MPa təzyiqdə aparılır. Alkülləşmə nəticəsində etilizopropilbutil-benzollar əmələ gəlir ki, bu da təkcə benzolun miqdarının azalmasına deyil, həm də məhsulun oktan ədədinin 2-8 punkt artmasına səbəb olur.

Qərb ölkələrində anoloji proseslər işlənib hazırlanıb və sənayedə tətbiq olunub: “Lummus”, “Katstill”, “YOP” və “Alkimaks” şirkətləri.

Riformatların benzola malik fraksiyasının hidrogenləşdirilməsi platin katalizatoru üzərində aparılır və benzol tədqiqat üsulu ilə oktan ədədi 110 olan sikloheksana çevrilir. Q.B.- 90°C intervalında qaynayan riformat fraksiyasını 200-350°C temperatur intervalında, 3 MPa təzyiqdə, həcmi sürəti 1,5 saat⁻¹ və H₂ (xammal nisbəti 1000 ml/l olmaqla hidrogenləşdirdikdə dərin hidrogenləşmə əldə olunur, bu zaman benzolun qalıq miqdarı 0,1%(küt.)-dən az olur və sikloheksanın metilsikloheksana izomerləşməsi baş vermir.

Q.B.- 90°C qaynayan hidrogenləşmiş fraksiyanın riformatın ağır fraksiyası ilə (90-180°C) qarışdırılması imkan verir ki, oktan ədədi azalmadan minimum miqdarda benzola malik benzin alınsın. Benzola malik fraksiyaların anoloji hidrogenləşmə prosesi “Lummus”şirkətinin yaratdığı “Sinsat” prosesidir.

Katalitik krekinqin benzinlərinin baş fraksiyasının (q.b.- 120°C) metanol ilə eterifikasiyası əmtəlik avtomobil benzinlərində alkenlərin miqdarını azaltmaq üçün həyata keçirilir. Katalizator kimi kationdəyişdirici qatran Kİ-23 istifadə olunmaqla proses 70°C-də, 0,2 MPa təzyiqdə, həcmi sürət 1,0 saat⁻¹ və benzin/metanol nisbəti 80-20 olmaqla aparılır. Bu zaman məhsulun oktan ədədi 7-8 punkt, benzinin çıxımı 7%(küt) artır. Bir neçə anoloji proseslər qərb ölkələrində də yaradılmışdır (**“British Petroleum” şirkətinin “etanol” prosesi**).

4.2.5. Selektiv hidrokrekinq prosesi

Bu proses mühərrik yanacaqlarının və yağların istismar xassələrinin, hər şeydən əvvəl aşağı temperatur xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün həyata keçirilir. Onların donma temperaturlarının aşağı salınması emal olunan xammalda olan normal parafinlərin selektiv parçalanması ilə həyata keçirilir.

Selektiv hidrokrekinq proseslərində katalitik təsirin selektivliyi modifikasiya olunmuş yüksək silisiumlu seolit tipli xüsusi katalizatorların istifadəsi ilə əldə olunur. Bu katalizatorlar boruvari məsaməli strukturlu, giriş pəncərələrinin ölçüləri 0,5-0,55 nm olan katalizatorlardır. Bu pəncərələr yalnız normal quruluşlu parafin karbohidrogenləri molekullarının daxil ola bildiyi ölçülərə malik olur. Əmələ gələn hidrokrekinq məhsullarının hidrogenləşməsi üçün seolitə, adətən hidrogenləşdirici komponentlər (VIII və VI qrup metalları) əlavə olunur.

Eyni zamanda, hidroparafinsizləşdirmə adlanan selektiv hidrokrekinq demək olar ki, aparat tərtibatına və texnoloji rejimə görə hidrotəmizləmə prosesi qurğuları ilə anolojiidir.

ÜETNEİ-də həmçinin BFK adlanan bifunksional katalizator yaradılmışdır. Bu katalizator parafinli və kükürlü yanacaq distillatlarını eyni zamanda hidrotəmizləməyə və hidroparafinsizləşdirməyə qabildir və bir mərhələdə tələb olunan donma temperaturuna və kükürdə malik reaktiv və dizel yanacağı almağa imkan verir.

Qərbi Sibir neftlərinin BFK üzərində eyni zamanda hidroparafinsizləşdirilməsi və hidrotəmizlənməsi ilə 74-85% çıxım ilə arktik və ya qış növ dizel yanacaqları almaq olur.

“Ufaneftehim” MMC-in Z-24-7 qurğusunda dizel fraksiyasının katalitik hidroparafinsizləşdirilmə prosesi həyata keçirilmişdir. Proses iki katalizator qarışığı üzərində aparılır: 0,9-168Ş (MMC “Omskneftorqşintez”) hidrotəmizləmə katalizatoru və QKD-Sn (Novokuybişevsk katalizator fabriki) hidroparafinsizləşdirmə katalizatoru. Katalizator öncədən disulfidlərlə və anilin ilə işlənir. Temperatur 350-360°C, təzyiq 3,5 MPa, həcmi sürət 2,25-2,5 saat⁻¹ və hidrogenə malik qazın dövretmə nisbəti 800 nm³/m³ olmaqla, tərkibində 0,7-0,9% (küt) kükürd olan və mənfi 17-dən mənfi 20°C donma temperaturuna malik xammaldan donma temperaturu mənfi 35°C olan stabil hidrogenizat almaq olur.

Hidroparafinsizləşdirmə yağ fraksiyalarından və onların rafinatlarından aşağı temperaturda donan yağlar istehsal etmək üçün istifadə olunur. Proses 300-430°C-də, 2-10 MPa təzyiqdə, xammalın verilməsinin həcmi sürəti 0,5-2 saat⁻¹ olmaqla aparılır. Yağın çıxımı 80-87% olur. Keyfiyyətinə görə hidroparafinsizləşdirmə məhsulu həlledici ilə aşağı temperaturda parafinsizləşdirmə ilə alınan yağa yaxındır. Yağların donma temperaturu +6°C-dən mənfi 40-50°C -ə qədər azala bilər.

ÜETNEİ-də səmərəli, kombinə olunmuş katalitik riforminq və selektiv hidrokrekinq prosesi (selektiforminq) işlənib hazırlanmışdır. Proses riformatın və ya onun rafinatının selektiv hidrokrekinq katalizatoru üzərində, aşağıdakı şəraitlərdə hidroparafinsizləşməsindən ibarətdir: 360°C-ə yaxın temperatur, 3 MPa təzyiq, həcmi sürət 1,0 saat⁻¹ və hidrogenə malik qazın dövrilik nisbəti 1000 m³/m³. C₇-C₉ n-alkanların selektiv hidrokrekinqi nəticəsində benzinin oktan ədədi 10-15 punkt artır.

4.2.6. Kerosin fraksiyasının hidroaromatiksizləşdirilməsi

Hidroaromatiksizləşdirmə katalitik riforminqə nəzərən əks proses olub, kerosin fraksiyasından (əsasən düzqovulma kerosini) aromatik karbohidrogenlərin miqdarına məhdudiyət qoyulan yüksək keyfiyyətli reaktiv yanacaqları (məsələn, T-6 yanacağında 10%-dən az olmalıdır) almaq üçün həyata keçirilir.

Neftin mənşəyindən asılı olaraq düzqovulma kerosinində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 14-35%, katalitik krekinqin yüngül qazoylunda isə 70%-ə qədər olur. Xammalın hidroaromatiksizləşdirilməsi aromatik karbohidrogenlərin uyğun naftenlərə katalitik hidrogenləşdirməsi ilə əldə olunur. Bu zaman reaktiv yanacaqlarında hissiz alovun hündürlüyü, lüminometrik ədədi, naqarəmələgəlməyə meyllilik kimi göstəricilər yaxşılaşır.

Hidrogenləşmə reaksiyası üçün təzyiğin artırılması və aşağı temperatur termodinamiki daha əlverişlidir. Reaktiv yanacaqlarının hidroaromatiksizləşdirilməsi üçün əksər sənaye prosesləri nisbətən yumşaq şəraitdə aparılır: 200-350°C temperaturda və 5-10 MPa təzyiqdə. Xammalda heteroəlavələrin miqdarından və katalizatorun zəhərlərə davamlılığından asılı olaraq proses bir və ya iki pillədə aparılır. İkipilləli qurğularda birinci pillədə tipik hidrotəmizləmə katalizatorları üzərində xammalın kükürlü və azotlu birləşmələrinin dərin hidrogenolizi, ikinci pillədə isə aktiv hidrogenləşdirici katalizatorlar (məsələn, platin-seolit tərkibli katalizator) üzərində arenlərin hidrogenləşdirilməsi aparılır. Sonuncu proses tərkibində <0,2% kükürd və <0,001% azot olan xammalı öncədən hidrotəmizləmə olmadan emal etməyə imkan verir. Birpilləli variantın texnoloji tərtibatı reaktiv yanacaqlarının hidrotəmizlənmə

proseslərinin tipik variantına yaxındır. İkipilləli prosesdə öncədən hidrotəmizləmə mərhələsi nəzərdə tutulduğundan, hidrogenə malik qazın H_2S -dən və NH_3 -dən aralıq təmizlənməsi aparılır.

4.2.7. Vakuum qazoylunun yüngül hidrokrekinqi

Avtomobil benzini ilə müqayisədə dizel yanacağına tələbatın qabaqlayıcı artımının davamlı meyli ilə əlaqədar olaraq qərb ölkələrində 1980-ci ildən başlayaraq vakuum distillatlarının yüngül hidrokrekinqi qurğularının sənaye tətbiqi həyata keçirilməyə başladı. Bu proses imkan verdi ki, katalitik krekinq üçün az kükürlü xammal ilə yanaşı xeyli miqdarda dizel yanacağı da alınsın.

Keçmiş SSRİ-də hələ keçən əsrin 70-ci illərin əvvəllərində ÜETNEİ-də yüngül hidrokrekinq prosesi işlənib hazırlansa da, hələ də sənayedə tətbiq olunmamışdır.

Rusiya Federasiyasında yaradılmış bir mərhələli yüngül hidrokrekinq prosesi (vakuum qazoylunun $350-500^{\circ}C$) ANMS katalizatoru üzərində, 8MPa təzyiqdə və $420-450^{\circ}C$ -də, xammalın həcmi sürəti $1,0 - 1,5 \text{ saat}^{-1}$ və hidrogenə malik qazın dövrilik nisbəti $1200 \text{ m}^3/\text{m}^3$ olmaqla aparılır. Xammalda metanın miqdarı yüksək olduqda yüngül hidrokrekinq bir və ya iki pillədə, çox təbəqəli reaktorda, üç tip katalizator istifadə edilməklə aparılır: hidrometalsızlaşdırma üçün geniş məsaməli (F-13), yüksək hidrokükürdsizləşdirici (QO-116) və hidrokrekinq üçün seolit tərkibli (QK-35).

4.2.8. Vakuum distillatının 15 MPa təzyiqdə hidrokrekinqi

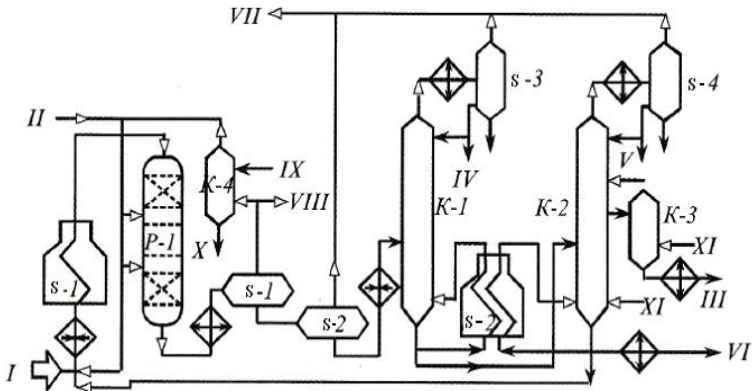
Hidrokrekinq vakuum distillatlarının dərin emalı (VDHK) problemini kompleks həll etməyə imkan verən səmərəli və olduqca çevik katalitik prosesdir və bu proses müasir tələblərə və tələbatlara uyğun geniş çeşiddə mühərrik yanacaqları almağa imkan verir.

Qərb ölkələrində (xüsusən ABŞ-da, Qərbi Avropada) və Yaponiyada (VDHK) 15-17MPa təzyiqdə aparıldığı proseslər geniş yayılmışdır və onların məqsədi benzin almaqdır (**UOP, FİN, Şell və Yunion Oil firmaları tərəfindən işlənilib hazırlanmışdır**). Rusiya Federasiyasında VDHK proseslərinin iqtisadi səmərəliliyinin qiymətləndirilməsi göstərir ki, bu ölkədə VDHK prosesinin 10-12MPa təzyiqdə, əsasən dizel yanacağı və 15MPa təzyiqdə reaktiv yanacaqlarının alınması üçün istifadəsi daha məqsədəuyğundur.

Bir və ikipilləli VDHK proseslərinin iki Rusiya modifikasiyası (uyğun olaraq 68-2k və 68-3k) ÜETENİ-də işlənilib hazırlanmışdır. Birpilləli VDHK prosesi Rusiyanın bir neçə neft emalı zavodlarında həyata keçirilmişdir və məqsəd qaynama temperaturu 350-500°C və tərkibində 2 milyon⁻¹-dən az metal olan vakuum qazoyllarının emalından ibarətdir.

Vakuum distillatının birpilləli hidrokrekinq prosesi çoxtəbəqəli (5 təbəqəyə qədər) reaktorda bir neçə tip katalizator ilə aparılır. Hər bir təbəqədə temperatur qradienti 25°C-dən çox olmamaq üçün katalizatorun ayrı-ayrı təbəqələri arasına soyuducu, hidrogenə malik qaz verilməsi nəzərdə tutulur. Həmçinin əlaqələndirici-paylayıcı qurğu quraşdırılır ki, qaz və reaksiyaya girən axın arasında istilik və kütlə mübadiləsi təmin olunsun və qaz

maye axını katalizator təbəqəsi üzərində bərabər paylansın. Reaktorun yuxarı hissəsi axının kinetik enerjisini söndürücülərlə, korroziya məhsullarını tutmaq üçün tozvari karobkalarla və filtrlərlə təchiz olunmuşdur. Şək. 4.6-da 68-2k qurğusunun prinsiplial texnoloji sxemi verilmişdir.



Şəkil 4.6. Vakuüm qazoylunun bir pilləli hidrokrekinq qurğusunun prinsiplial texnoloji sxemi:

I - xammal; II- hidrogenə malik qaz; III - dizel yanacağı; IV- yüngül benzin; V - ağır benzin; VI - ağır qazoyl; VII- qaz fraksiyaləşdırıcı qurğuya göndərilən karbohidrogen qazları; VIII - üfürülmə qazları; IX - monoetanolaminin regenerasiya olunmuş məhlulu; X- regenerasiyaya göndərilən monoetanolamin məhlulu; XI - su buxarı.

Xammal (350-500°C) və resirkulyasiya olunan krekinq-qalıq hidrogenə malik qaz ilə qarışdırılır, əvvəlcə istilikdəyişdiricidə, sonra isə II-1 sobasında reaksiya temperaturuna qədər qızdırılır və reaktorlara P-1 (P-2 və s.) verilir. Reaksiya qarışığı xammal istilikdəyişdiricilərində soyudulur, sonra hava soyuducularında

soyudulduqdan sonra 45-50°C temperatur ilə yüksək təzyiqliq separatoruna (C-1) göndərilir və orada hidrogenə malik qaza və qeyri-stabil hidrogenizata ayrılır. Hidrogenə malik qaz absorberdə (K-4) H₂S-dən ayrıldıqdan sonra kompressor ilə dövretməyə göndərilir. Qeyri-stabil hidrogenizat reduksiya klapanı vasitəsi ilə aşağı təzyiqliq separatoruna (C-2) göndərilir və orada karbohidrogen qazların bir qismi ayrılır və maye axın istilikdəyişdiricilərdən keçməklə stabilləşdirmə kalonuna (K-1) verilir və burada karbohidrogen qazlar və yüngül benzin qovulur. Stabil hidrogenizat sonra atmosfer kalonunda (K-2) ağır benzinə, dizel yanacağına (K-3 buxarlandırma kalonundan keçməklə) və >360°C fraksiyaya ayrılır.

Hidrokrekinqin çatışmayan cəhətləri böyük metal tutumlu olması, yüksək istismar xərcləri, hidrogen qurğusunun və hidrogenin özünün baha olmasıdır.

4.2.9. Yüksək özlüklü yağ xammalının hidrokrekinqi

Artıq 10 ildən çoxdur ki, yüksək indeksli baza yağlarının alınması üçün yüksək özlüklü yağ distillatlarının və asfaltsızlaşdırma məhsullarının hidrokrekinq prosesi getdikcə daha çox tətbiq olunur. Yağ xammalının dərin hidrogenləşməsi onun özlülük indeksinin 50-70-dən 95-130 punkta qədər qalxmasına, kükürdün miqdarının ~ 2,0-dən 0,1%-ə və daha aşağı düşməsinə, koklaşmanın təxminən bir tərtib azalmasına və donma temperaturunun aşağı düşməsinə imkan yaradır. Texnoloji rejimi və hidrokrekinq katalizatorunu seçməklə, praktiki olaraq istənilən neftdən yüksək özlülük indeksinə malik yağ almaq mümkündür.

Hidrokrekinq yağları əmtəlik çoxfunksiyalı (bütün dövrlər

üçün) mühərrik yağları, həmçinin bir sıra energetik (məsələn, turbin) və industrial (transmissiya) yağların əsasını təşkil edir. Hidrokrekinq yağlarında təbii oksidləşmə inhibitorları yoxdur, çünki sərt hidrokrekinq prosesi şəraitində, onlar kimyəvi çevrilmələrə məruz qalır. Odur ki, hidrokrekinq yağlarına antioksidant əlavə olunur. Yağın çıxımı və keyfiyyəti hidrokrekinqin şəraitindən, katalizatorun tipindən və xammalın təbiətindən asılıdır. Hidrokrekinq yağının çıxımı, adətən 70%(küt.)-dən çox olmur, özlülük indeksi 110-dan yüksək olan yağların çıxımı isə 40-60%(küt.) təşkil edir.

Məqsədli məhsulların çıxımını artırmaq üçün hidrokrekinq çox zaman iki mərhələdə aparılır: Birinci mərhələdə (420-440°C-də və 20-25 MPa təzyiqdə) ANM katalizatorları üzərində hidroaz-kükürdsüzləşdirmə və polisiklik birləşmələrin hidrogenləşməsi. İkinci mərhələdə 320-350°C-də və 7-10 MPa təzyiqdə bifunksional katalizator üzərində n-alkanların hidroizomerləşməsi. İzoparafinlər n-parafinlərə nəzərən daha aşağı temperaturda donduğundan, hidroizomerləşmə zamanı yağ fraksiyalarının donma temperaturu aşağı düşür və həlledici ilə parafinsizləşdirmə aparmağa ehtiyac qalmır.

4.2.10. Qalıq xammalın hidrokrekinqi

Neft qalığının 25-30%-ni təşkil edən ağır yüksəkmolekullu hissə onun emalının dərinləşdirilməsinin səmərəli həlli üçün əsas ehtiyatdır. İndiyə qədər neft qalıqlarının (qudron, asfalt) xeyli hissəsi çox vaxt hidrozənginləşdirmə olmadan soba yanacağı kimi (istilik-elektrik stansiyalarında soba və boyler qurğularında) istifadə

olunurdu.

Kükürlü soba yanacaqlarının yanması zamanı ətraf mühitin müdafiəsinə qoyulan tələblərin artması azkükürlü soba yanacaqlarının alınması proseslərinin işlənilib hazırlanması üçün elmi-tədqiqat işlərinin genişlənməsinə səbəb oldu.

Keçən əsrin 60-cı illərində vakuüm distillatlarının hidrokükürdsüzləşdirilməsi və sonra onun qudron ilə qarışdırılması yolu ilə az miqdarda kükürdə malik soba yanacaqlarının alınması prosesləri yarandı.

Sonralar kükürdün miqdarına tələblər daha da sərtləşdikdə, bu cür texnologiyalarla kükürdün miqdarı 1%-dən az olan soba yanacaqları almaq mümkün olmadı.

Neft qalıqlarının zənginləşdirilməsi və sonrakı dərin emalı üçün hidrokatalitik proseslər işləyib hazırlayarkən, olduqca çətin problem yarandı. Bu problem katalizatorun metallarla (xammalda olan) dönməz olaraq zəhərlənməsi ilə əlaqədardır. Neft qalıqlarında metalların, hər şeydən əvvəl vanadium və nikelin miqdarından asılı olaraq, onların hidrozənginləşdirilməsi üçün bir neçə texnoloji variantlar yarandı:

- müxtəlif üsullarla öncədən metalsızlaşdırmadan sonra;
- xüsusi hazırlıq olmadan stasionar və ya hərəkət edən katalizator təbəqəsinə malik reaktorda bir- və çoxpilləli.

Sənayedə tətbiq baxımından daha perspektivli olan proses katalizatorun psevdosıxılmış təbəqəsində qalıq xammalın hidrokükürdsüzləşdirilməsi və hidrokrekinqi prosesidir. Bununla belə, bir çox ölkələrin neft emalında, əsasən, katalizatorun stasionar təbəqəsində hidrokükürdsüzləşdirmə və hidrokrekinq prosesi tətbiq edilir. Belə ki, bu proses aparat tərtibatı baxımından sadədir,

texnoloji elastikdir və az kapital tutumludur.

Qeyd etmək lazımdır ki, hidrozənginləşdirilmiş neft qalıqlarının dərin emalı artıq ciddi problem yaratmır. Belə ki, onlar az kükürlü soba yanacağı kimi istifadə olunmadıqda onları ya hidrokrekiq ilə və ya katalitik krekinq qurğularında emal etmək olar.

V. TURŞU VƏ QƏLƏVİLƏRLƏ TƏMİZLƏMƏ PROSESLƏRİ HAQQINDA QISA MƏLUMAT

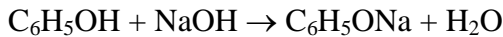
Maye n-parafinləri kerosin-qazoyl fraksiyasından seolitlər üzərində ayırdıqda onların tərkibində 0,5-1,0%(kütlə) aromatik karbohidrogenlər qalır. Onları kənarlaşdırmaq üçün, həmçinin qətranlardan və doymamış karbohidrogenlərdən təmizləmək üçün oleum ilə təmizləmə həyata keçirilir. Proses SO_3 -ün miqdarı 25-30% kütlə olan oleum ilə, qarışdırıcılı reaktorda, 35-50°C-də aparılır və orta hesabla bir ton parafinə 110 kq oleum istifadə olunur. Heterogen reaksiya qarışığı iki fazaya ayrılır: turş parafin və turş qudron. Turş parafin 11-13%-li NaOH məhlulu ilə neytrallaşdırılır, sonra su ilə yuyulur. Aromatik karbohidrogenlərin parafin fraksiyasında qalıq miqdarı 0,01%(kütlə)-dən çox olmamalıdır. Turş qudron-qalıq sulfat turşusunda həll olmuş sulfoturşular turş qudronu utilləşdirmə qurğusuna göndərilir.

Kokskimya mənşəli benzol tiofendən 96,5%-li H_2SO_4 ilə təmizlənir. Adətən əks axınlı çoxpilləli təmizləmə prosesi ilkin fraksiyaya nisbətə turşu 10%(kütlə) götürülməklə, 25-45°C-də aparılır. Proses aşağıdakı çatışmazlıqlara malikdir: xeyli miqdarda turş qudronun əmələ gəlməsi; xeyli miqdarda benzol itkisi (3%-ə qədər və daha çox); benzolun dərin təmizlənməsi (tiofenin miqdarı 10^{-4} %(kütlə) qalana qədər) sulfat turşusunun daha böyük miqdarı tələb olunur.

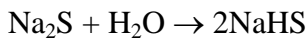
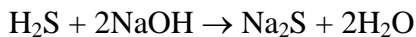
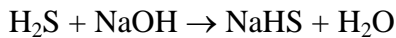
Pridin əsasları (piridinin, xinolinin, xinolinin homoloqları) daş kömür qətranından turşuların durulaşdırılmış məhlulları ilə ayrılır. Benzindən azotlu əsasları kənarlaşdırmaq və ya benzinin rəngini yaxşılaşdırmaq üçün benzinin yüngül təmizlənməsi məqsədi ilə

85%-li H_2SO_4 istifadə oluna bilər. Yağ fraksiyalarını qətranlı birləşmələrdən təmizləmək üçün 93%-li sulfat turşusu istifadə oluna bilər. Sulfat turşusu ilə yağ distillatlarının və deasfaltizatın təmizlənməsi 1956-cı ilə qədər SSRİ-nin neft emalı zavodlarında geniş istifadə olunurdu. Hazırda sulfat turşusu ilə təmizləmə az həcmdə, ağ yağlar alınarkən istifadə olunur.

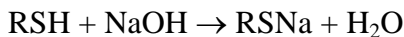
Neft məhsullarından turş və bəzi kükürlü birləşmələri kənarlaşdırmaq üçün qələvi ilə təmizləmə aparılır. Neft məhsullarında təbii neft turşuları, fenollar, sulfat turşusu ilə təmizlənmiş neft məhsullarında isə sulfoturşular, sulfat turşusunun turş efiqləri, sərbəst sulfat turşusu ola bilər. Fenollar qələvilərlə reaksiyaya girərək fenolyatlar əmələ gətirə bilər:



Qələvi ilə təmizləmə zamanı kənarlaşdırılan kükürlü birləşmələr hidrogen sulfid və merkaptanlardır. Hidrogen sulfid qələvi ilə aşağıdakı kimi reaksiyaya girir:



Merkaptanlar qələvilərlə qarşılıqlı təsirdə olduqda merkaptidlər əmələ gəlir:



Lakin yüksək molekullu merkaptanlar qələvi ilə yuma zamanı pis ayrılır. Bundan başqa merkaptidlər asanlıqla hidroliz olunurlar.

Əmələ gələn duzlar su təbəqəsində toplanır, neft məhsulunda onların qalan hissəsi su ilə yuyulur.

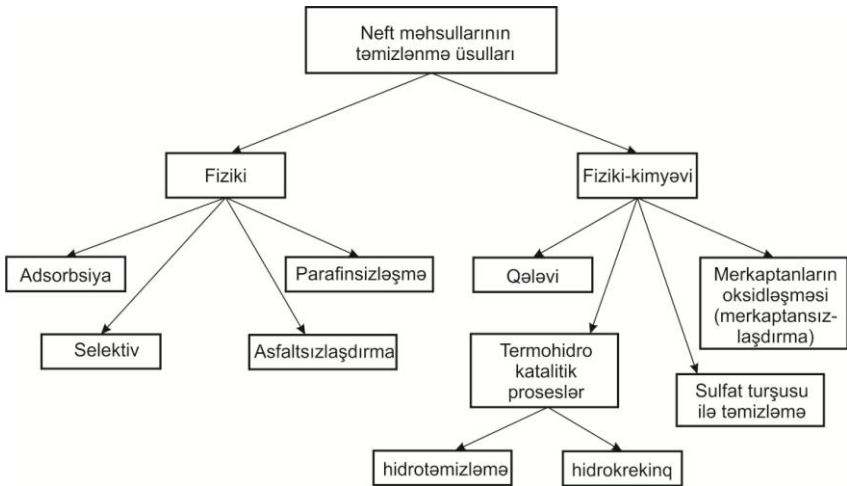
Dizel və digər neft fraksiyalarında və ya ekstraktlarda sulfidlərin miqdarının azaldırılması üçün oksidləşmə üsulları işlənib hazırlanmışdır. Oksidləşdirici kimi hidrogen peroksid, ozon, üzvi peroksidlər və hidroperoksidlər yoxlanılmışdır. Əmələ gələn sulfooksidlər polyar ekstragentlərlə və slikogel üzərində adsorbsiya ilə ilkin sulfidlərə nisbətən daha selektiv ayrılır.

Dizel yanacağında tsikloarenlərin miqdarını azaltmaq üçün hidrotəmizləmə və oksidləşdirici-adsorbsiya üsulları az səmərəlidir.

VI. NEFT MƏHSULLARININ FİZİKİ PROSESLƏRİN TƏTBİQİ İLƏ TƏMİZLƏNMƏSİ

Neft məhsullarının mövcud təmizləmə üsulları fiziki-kimyəvi proseslərə aiddir və bu proseslərdə ya fiziki, ya da kimyəvi qarşılıqlı təsir üstünlük təşkil edir.

Üsulların təsnifatı 6.1 sxemində verilir:



Şəkil 6.1. Neft məhsullarının təmizlənmə üsulları.

Təmizləmənin fiziki üsullarından şəffaf neft məhsullarını və əmtəəlik yağları təmizləmək üçün yalnız adsorbsiya və parafinsizləşdirmə istifadə olunur. Digər üsullar yalnız tünd rəngli neft məhsullarını təmizləmək üçün istifadə olunur.

Adsorbsiyalı təmizləmə şəffaf neft məhsullarını və baza yağlarını doymamış karbohidrogenlərdən, çox həlqəli arenlərdən, qətranlı və kükürlü birləşmələrdən həmçinin üzvi turşulardan və

həllədicə qalıqlarından azad etmək üçün istifadə olunur. Adsorbent kimi təbii gillər (ağardıcı torpaq), süni alümoslikatlar, aktivləşdirilmiş kömür və digər toz və ya dənəvər şəkilli bərk maddələr istifadə olunur.

Sənayedə fasiləsiz adsorbsiyalı təmizləmə və kontakt son təmizləmə aparılır.

Fasiləsiz adsorbsiyalı təmizləmə benzoldan və toluoldan doymamış karbohidrogenləri və qətran-asfaltən birləşmələri kənarlaşdırmaq üçün istifadə olunur. Prosesin rejimi: 2,5-3,5 MPa təzyiç, temperatur 220-230°C, adsorbentin xidmət müddəti 150 sutkadır.

Hazırda şəffaf neft məhsullarının adsorbsiyalı təmizlənməsi praktiki olaraq istifadə edilmir.

6.1. Baza yağlarının adsorbsiyalı təmizlənməsi

Hazırda hidrokatalitik proseslər istifadə olunduğundan adsorbsiyalı təmizləmə praktiki olaraq istifadə edilmir. Odur ki, bu prosesin qısa şərhini vermək daha məqsədəuyğundur. Fasiləsiz adsorbsiyalı təmizləmə prosesi adsorbentin məsaməli səthində xammalın polyar səthi-aktiv komponentlərin seçici ayrılmasına əsaslanır. Polyar səthi-aktiv komponentlərə çox həlqəli arenlər, oksigenli və kükürlü birləşmələr aiddir. Hərəkət edən adsorbent təbəqəli fasiləsiz adsorbsiyalı təmizləmə üçün xırda sferik alümoslikat katalizatorlar istifadə olunur.

Prosesdə həmçinin həllədicə kimi benzin-alkilat istifadə olunur. Adsorbsiya slindrik aparatda aparılır ki, onun aşağı hissəsinə xammal və həllədicə daxil olur, yuxarıdan isə dövr edən adsorbent daxil olaraq xammalın həllədicədə məhluluna əks axında

aşağı hərəkət edir. Adsorbent xammaldan qətranları və çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenləri ayırır. Təmizlənmiş yağ məhlulu (rafinat I-in məhlulu) aparatın yuxarisından həlledicinin regenerasiya olunmasına göndərilir. Ayrılmış maddələrlə doymuş adsorbent suspenziyası adsorberdən desorberə verilir və burada adsorbentin səthindən aromatikləşdirilmiş II rafinat kənarlaşdırılır.

I Rafinatdan müxtəlif özüllüklü yağlar (transformator, xüsusi elektrik izoləedici), II rafinatdan isə kauçuk doldurucuları və rezin qarışıqlarının yumşaldıcıları alınır. Adsorbent üzərində qalan üzvi birləşmələr və qətranlı birləşmələr regenerasiya zamanı yandırılır.

Transformator yağı almaq üçün nəzərdə tutulan distillatın təmizləməsinin texnoloji rejimi aşağıdakı kimidir:

Əsasaparatda temperatur, °C.

Adsorber35-40

Desorber70-90

Quruducu130-150

Regenerator 620-650

Adsorbent: xammal nisbəti (kütləcə) (0,5-1,0):1

Həlledici: xammal nisbəti (həcmcə) (0,5-1,0):1

Prosesin təzyiqi, MPa 0,1-0,14

300-400°C-də qaynayan fraksiyanın adsorbsiyalı təmizləməsinin material balansı (% kütlə ilə):

Daxil olan:

Xammal100%

Alınan:

I Rafinat72,7%

II Rafinat16,8%

Yandırılan üzvi qalıq10,5%

Baza yağlarının kontakt son təmizləmə prosesi baza yağları istehsalının yekün mərhələsidir və rəngin yaxşılaşdırılması və saxlama zamanı yağın stabilliyini artırmaq üçün nəzərdə tutulur. Kontakt yekun təmizləmədə yağ incə xırdalanmış adsorbent – təbii gil və ya süni alümoslikat ilə qarışdırılır. Adsorbentin aktivliyi xırdalanma dərəcəsindən asılı olduğundan incə üyüdülmüş adsorbent istifadə olunur, yağın özüllüyünü azaltmaq və onun adsorbentin məsamələrinə daha tam daxil olmasını təmin etmək üçün yağ qızdırılır.

Kontakt yekun təmizləmənin üstünlüyü adsorbent/yağ nisbətini dəyişməklə yağın təmizlənmə dərəcəsini asanlıqla tənzimləmək imkanındır. Prosesin çatışmayan cəhəti odur ki, adsorbent çətin regenerasiya olunur, kifayət qədər miqdarda yağ adsorbentidir. Hazırda bu proses praktiki olaraq hidrotəmizləmə ilə əvəz olunub. Qurğunun xammalı olaraq parafinsizləşdirilmiş yağ götürülür.

Prosesin səmərəliliyinə temperatur və yağın adsorbent ilə kontakt müddəti təsir edir. Temperatur xammalın xarakteristikasından, adsorbentin tipindən, tələb olunan təmizlənmə dərəcəsindən asılı olur. Yüngül yağ distillatları 80-120°C-də orta fraksiyalar 140-170°C-də, qalığı yağlar 180-250°C-də təmizlənir. Yağın adsorbent ilə kontakt müddəti 20-25 dəqiqədir. Distillat yağların təmizlənməsi zamanı adsorbentin məsrəfi 3-4% kütlə, qalığı yağların təmizlənməsi zamanı isə 6-10% olur. Adsorbentə çökmüş yağın itkisini azaltmaq üçün adsorbent hər-hansı həlledici ilə yuyulur, məsələn, ağır benzin ilə.

VII. SEÇİCİ HƏLLEDİCİLƏRLƏ NEFT MƏHSULLARININ TƏMİZLƏNMƏSİ.

YAĞLARIN TURŞULARLA TƏMİZLƏNMƏSİ PROSESİNİN MÜXTƏLİF TEXNOLOJİ VARIANTLARI. YAĞLARIN FENOL İLƏ TƏMİZLƏNMƏSİ

Yağ xammalının selektiv təmizlənməsinin təyinatı polyar həlledicilərlə çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenlərin və qətranlı birləşmələrin ekstraksiyası ilə onun kimyəvi tərkibinin yaxşılaşdırılmasıdır. Təmizləmədən sonra yağ xammalının rəngi yaxşılaşır, özüllük indeksi yüksəlir, koklaşma və kükürlü birləşmələrin miqdarı azalır, oksidləşməyə qarşı stabillik və özüllük-temperatur xassələri yaxşılaşır.

Selektiv təmizləmənin əsas göstəriciləri selektivlik və həlledicinin həlletmə qabiliyyətidir. Həlledicinin selektivliyi (seçicilik, seçicilik əmsalı) dedikdə onun xammalı dəqiqliklə naften-parafin karbohidrogenlərdən və yüksək indeksli aromatik karbohidrogenlərdən ibarət rafinata və tərkibində aşağı indeksli çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenlərdən və qətranlı birləşmələrdən ibarət olan ekstrakda ayırmaq qabiliyyəti nəzərdə tutulur.

Həlletmə qabiliyyəti müəyyən keyfiyyətli rafinat almaq üçün həlledicinin lazım olan miqdarını xarakterizə edir.

Yağ xammalını həlledici ilə işlədikdə iki faza əmələ gəlir. Yuxarı faza – rafinat məhlulu (az miqdarda həllediciyə malik yağ xammalı), aşağı faza – akstrakt məhlulu - həlledicinin əsas miqdarına və arzuolunmaz komponentlərə malikdir. Sabit temperaturda ekstrakt və rafinat fazalarının tərkibləri tarazlıq halında olur. Həlledici: xammal nisbətinin artması ekstrakt

məhlulunun qatılığının azalmasına, fazalar arasında tarazlığın pozulmasına səbəb olur. Bu zaman karbohidrogenlərin bir qismi rafinat fazasından ekstrakt fazasına keçir ki, bu da təmizlənmə dərəcəsinə yaxşılaşdırır və rafinatın çıxımı azalır. Həllədici: xammal nisbətinin azaldılması əks nəticəyə səbəb olur.

Seçici həllədicilərlə təmizlənmə yalnız iki fazanın mövcud olduğu temperatur şəraitlərində mümkündür. Temperatur artıqca həllədicinin həlletmə qabiliyyəti artır, selektivlik isə azalır və həll olmanın kritik temperaturunda bircinsli məhlul əmələ gəlir. Seçici həllədicilərə aşağıdakı tələblər qoyulur: xammalın həllədicidə həll olmasının kritik temperaturu kifayət qədər yüksək olmalıdır və ekstraksiyanı 80-dən 150°C-ə qədər temperaturda aparmağa imkan verməlidir.

Həllədicilər. Hazırda əsas sənaye həllədiciləri fenol, furfurol, N-metil pirrolidondur. Onların fiziki xassələri cədvəl 7.1-də verilir.

Cədvəl 7.1.

Yağ xammalının təmizlənməsində istifadə olunan sənaye həllədicilərin fiziki xassələri

Göstəricilər	Fenol	Furfurol	N-metilpirrolidon
Kimyəvi formulu	C ₆ H ₅ OH	C ₄ H ₃ OCHO	C ₅ H ₉ NO
Molekul kütləsi	94,11	96,09	99,13
Sıxlıq, ρ ₄ ²⁰	1,071	1,1614	1,028
0,1 MPa təzyiqdə ərimə temperaturu, °C	41,0	-38,7	-24
qaynama temperaturu, °C	181,4	161,7	202

Fenolun çatışmazlığı onun qətranlaşması, zəhərlilik, suda kifayət qədər çox həll ola bilməsi, yüksək ərimə temperaturu və

aparatlara korroziya törədici təsiridir. Zəhərlik fenol ilə təmizləmə qurğularının istismardan çıxarılmasının əsas səbəbidir.

Furfurolun çatışmamazlıqları yüksək oksidləşmə qabiliyyəti, hava oksigeni və su iştirakı ilə qətranlaşmasıdır. Bundan başqa bir sıra hallarda, xüsusən də qalıq yağlar təmizlənərkən furfurol ilə təmizləmədən alınan rafinatın keyfiyyəti fenol ilə təmizləmə zamanı alınan rafinatın keyfiyyətindən pəssiz və furfurol/xammal nisbətinin artırılması heç bir effekt vermir. Furfurol fenola nəzərən qətranı daha pis həll edir, odur ki, furfurol ilə təmizləmədən sonra yağ daha tünd rəngli olur.

N-Metilpirrolidon furfurola nəzərən daha yüksək həlledicilik qabiliyyətinə malikdir və fenola nəzərən daha az zərərliyə malikdir.

Həlledici ilə ekstraksiya kalon tipli aparatlarda aparılır. Sənaye qurğularında selektiv təmizləmə fasiləsiz əks axın ekstraksiyası ilə həyata keçirilən ekstraksiya prosesini yaxşılaşdırmaq üçün həlledici daxil olan yerdə yağın çıxdığı yerə nisbətən daha yüksək temperatur saxlanılır.

Temperaturlar fərqi həlledicinin xassələrindən, xammalın xassələrindən aslıdır və ekstraksiyanın **temperatur gradienti** adlanır.

Fenol və N-metilpirrolidon ilə təmizləmə prosesində antihəlledici əlavə istifadə olunur. Antihəlledici elə maddədir ki, onu əlavə etdikdə həlledicinin izafi həlledicilik qabiliyyəti azalır. Anti həlledici kimi əsasən su istifadə olunur.

VIII. YAĞLARIN TURŞULARLA TƏMİZLƏNMƏSİ PROSESİ

Neft məhsulları sulfat turşusu ilə işlədikdə onlardan doymamış karbohidrogenlər, neft turşuları, çox həlqəli arenlər, qətran-asfalten birləşmələr kənarlaşdırılır. Neft məhsulunu sulfat turşusu ilə qarışdırdıqda və sonra çökdürdükdə iki təbəqə əmələ gəlir: yuxarı – təmizlənmiş məhsul, aşağı – turş qudron. Turş qudron işlənmiş turşudan və reaksiya məhsullarından ibarət olur. Alkenlərlə və alkadienlərlə sulfat turşusu turş və orta efirlər əmələ gətirir.

Bu reaksiyalarla yanaşı sulfat turşusu iştirakı ilə alkenlərin polimerləşməsi də baş verir. Alınan polimerlər təmizlənmiş məhsulda qalır və onların kənarlaşdırılması üçün ikinci qovulma həyata keçirilir. Alkadenlərin polimerləşməsi nəticəsində qətranabənzər yüksək molekullu birləşmələr əmələ gəlir ki, onlar da turş qudronun tərkibinə keçir. Turş qudronun utilləşdirilməsinin çətinliyi ilə əlaqədar olaraq şəffaf neft məhsullarının sulfat turşusu ilə təmizlənməsi praktiki olaraq həyata keçirilmir, yağların sulfat turşusu ilə təmizlənməsi məhdud miqyasda, yalnız köhnə qurğularda aparılır.

Yağların sulfat turşusu ilə təmizlənməsi həm dövrü, həm də fasiləsiz ola bilər.

Dövrü təmizləmə həcmi 25-250 m³ olan, konusvari dibli silindir formalı qarışdırıcıda aparılır. Qarışdırıcının aşağı hissəsi buxar köynəyinə malik olur. Sulfat turşusu ilə fasiləsiz təmizləmə qurğusunda qarışdırıcılar, turşu üçün dozalaşdırıcı nasos turş qudronu ayırmaq üçün sentrifuqa istifadə olunur. Turş yağ kontakt son təmizləmə və ya qələvi ilə təmizləmək yolu ilə neytrallaşdırılır.

Təmizləmə üçün qatılığı 92%-ə qədər olan turşu istifadə olunur. Rəngsiz yağ almaq (tibbi, ətriyaat) lazım olduqda **oleam** (tüstülənən sulfat turşusu) istifadə olunur. **Oleam** istifadə edildikdə sulfoturşuların əmələ gəlməsi kəskin artır. Distillat yağların təmizlənməsi zamanı turşunun sərfi 3-10%, qalıq yağları təmizlədikdə 15-20% ətriyaat və tibbi yağları təmizlədikdə 50-60% olur.

Sulfat turşusu ilə yağın təmizlənməsi zamanı temperatur yağın özüllüyündən aslıdır:

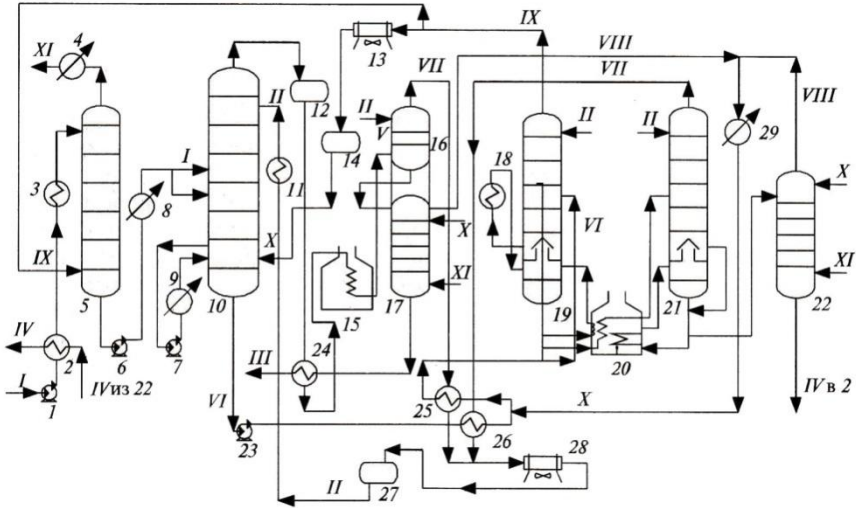
50°C-də yağın özüllüyü, mm²/san... 18-25; 10-17; 6-9; 3-5; 2,0-2,5
Təmizləmə temperaturu, °C ... 55-60; 45-50; 40; 30-35; 20-25

Kontakt müddəti qarışdırma şəraitindən və turş qudronun kənarlaşdırma şəraitindən aslıdır. Olduqca uzun müddət qarışdırdıqda turş qudron yağda həll olmağa başlayır. Adətən qarışdırma müddəti 30-70 dəqiqə olur. Turş qudronun çökdürülmə miqdarı imkan daxilində az olmalıdır, odur ki, çökməni sürətləndirmək üçün çökdürücülər – maye soyuq su istifadə olunur. Adətən çökdürücülər iştirakı ilə çökdürmə müddəti 4-8 saat olur.

Yağların turşu ilə təmizlənməsi prosesi bir sıra qüsurlara malikdir: turşu ilə təmizlənmiş yağın özüllük indeksi selektiv təmizləmədən alınan yağa nəzərən daha azdır (10-12 vahid); turşunun yalnız 40-50%-i səmərəli istifadə olunur; turş qudronun tətbiqi yoxdur. Bununla əlaqədar olaraq hazırda bu proses sənayedə perspektivə malik deyil.

IX. YAĞLARIN FENOL İLƏ TƏMİZLƏNMƏSİ

Yağ xammalın selektiv təmizlənməsi qurğusunun texnoloji sxemi şəkil 9.1-də verilir.



Şəkil 9.1. Yağ xammalın fenol ilə təmizlənməsi qurğusunun prinsiplə texnoloji sxemi: 1,6,7,23- nasoslar; 2,3,11,24-26- istilik dəyişdiricilər; 4,8,9,29- soyuducular; 5-absorber; 10-ekstraksiya kalonu; 12,14,27-tutulmalar; 13,28-hava ilə soyutma kondensatorları; 15,20-sobalar; 16-rafinat buxarlandırıcı kalon; 17-rafinat buğlandırıcı kalon; 19-qurutma kalonu; 21-ekstraset buxarlandırıcı kalon; 22-ekstrakt buğlandırıcı kalon; I-xammal; II-qurudulmuş fenol; III-rafinat; IV-ekstrakt; V-rafinat məhlulu VI-ekstrakt məhlulu; VII-qurudulmuş fenol buxarları; VIII-fenol və su buxarları qarışığı; IX-fenol və su azeotrop qarışığının buxarları; X-fenollu su; XI-su buxarı.

Yağ xammalı nasos ilə (1) istilikdəyişdiricilərə (2 və 3) göndərilir ki, 110-115°C-ə qədər qızdırılsın və absorbezin (5) yuxarı boşqablarına verilir. Absorbezin aşağısına fenol və su buxarı daxil

olur. Xammal absorberin boşqablarından axır və xammala qarşı gələn buxarlarla qarşılaşır və fenolu udur. Su buxarı absorberin yuxarisından kondensator soyuducuya (4) verilir və sonra su qurşunun tələbatına istifadə olunur. Absorbsiya olunmuş fenola malik xammal absorberin (5) aşağısından nasos (6) ilə götürülür, soyuducuda (8) lazımı temperatura qədər soyudulur və ekstraksiya kalonunun (10) orta hissəsinə verilir. Bu kalonun yuxarisına 27-ci qəbuledicidən qurudulmuş və əvvəlcədən istilikdəyişdiricidə (11) qızdırılmış fenol verilir. Fenolun həlledici qabliyyətini azaltmaq üçün kalonun (10) aşağı hissəsinə tutumdan (14) fenollu su verilir.

Kalonun yuxarı və aşağı hissələrində məhlulların temperaturu tənzimləmək xammal və fenolun temperaturu ilə həyata keçirilir. Kalonun aşağısının temperaturu ekstrakt məhlulunun bir hissəsini nasos (7) ilə soyuducudan (9) keçməklə dövr etməsi ilə tənzimlənir. Ekstraksiya kalonunda iki təbəqə əmələ gəlir: rafinat və ekstrakt.

Tərkibində 20%-ə qədər fenololan rafinat məhlulu kalon (10) yuxarisından aralıq qəbulediciyə (12) verilir və aradan rafinat məhlulundan həlledicinin refenerasiyası reaksiyasına göndərilir. Fenol, ekstrakt və praktiki olaraq bütün daxil olan suya malik ekstrakt məhlulu kalonun (10) aşağısından nasosun (23) girişinə istiqamətləndirilir (ekstrakt məhlulundan həlledicinin regenerasiyası seksiyasında). Rafinat məhlulundan həlledicinin regenerasiyası.

Boruvəri sobanın (15) istilikdəyişdiricisində (24) 260-290°C-ə qədər qızdırılmış rafinat məhlulu qəbuledicidən (12) kalonun (16) orta hissəsinə göndərilir. Kalonda (16) təziq 0,13-0,16 MPa həddində saxlanılır. Bu kalonun yuxarisından fenol buxarları istilikdəyişdiricidə (25) və hava soyuducusunda (28) kondensləşdirilir; kondensat qurudulmuş fenol qəbuledicisinə verilir və

sonra kalonun (10) yuxarı hissəsinə qaytarılır.

Tərkibdə 2-3% fenol olan rafinat məhlulu kalona (17) axır və burada kalonun aşağısından verilən ifrat buxar və fenolun suyun və isti buxar ilə fenolun qalığı qovulur. Suyun və fenolun buxarları kalonun (17) yuxarisından soyuducuya (29) daxil olur, sonra kondensat ekstrakt məhlulu ilə birlikdə quruducu kalona (19) göndərilir. Tərkibində 0,005%-dən çox olmayan fenola malik rafinat kalonun (17) aşağısından istilikdəyişdiricidə (24) soyudulur və tutmalar parkına göndərilir.

Ekstrakt məhlulundan həlledicinin regenerasiyası.

Ekstrakt məhlulu kalondan (10) nasos (23) ilə kənarlaşdırılır və istilikdəyişdiricilərdən (26 və 25) keçməklə 120-130°C temperatur ilə kalona (19) verilir. Bu kalonda ekstrakt məhlulu susuzlaşır: fenol və suyun azeotrop qarışığının buxarlarına və ekstraktın fenolun əsas kütləsindən ibarət olan qalığa ayrılır.

Azeotrop qarışığın bir hissəsi kalonun (19) yuxarisından absorberə (5) buxarların digər hissəsi isə soyuducuya (13) göndərilir. Soyuducuda (13) kondensləşən fenollu su qəbulediciyə (14) yığılır, sonra fenollu su kalonun (10) aşağısına verilir. Ekstrakt məhlulu kalonun (19) daxilində yarım qapalı boşqaba yığılır, istilik dəyişdiricidə (18) qızdırılır və isti axın kimi kalonda (19) qapalı boşqabın aşağısına verilir. Kalonun (19) aşağısından susuzlaşmış ekstrakt məhlulu sobada (20) qızdırılır (250-280°C-ə qədər) və kalona (21) göndərilir. 0,2-0,3 MPa təzyiq altında işləyən kalonda (21) demək olar ki, fenolun hamısı ayrılır və fenol buxarları istilikdəyişdiricidə (18) kondensləşir və 26 və 28-də soyudulur sonra qurudulmuş fenol qəbulediciyə (27) yığılır və suvarma kimi kalonun (10) yuxarisına verilir.

Kalonun (21) aşağısından ekstrakt məhlulu buxarlandırıcı kalona (22) göndərilir. Fenolun qalığının qovulması üçün kalon aşağısından ifrat istilikli su buxarı verilir; suvarıcı kimi kalonun yuxarisına fenollu su daxil edilir. Fenol və su buxarları kalonun (22) yuxarisından çıxır, soyuducuda (29) kondensləşir; kondensat kalonu (10) ekstrakt ilə birlikdə quruducu kalona (19) göndərilir. Kalonun (22) aşağısından ekstrakt istilik dəyişdiricidən (2) keçməklə parka göndərilir.

Prosesin texnoloji rejimi:

Temperatur, °C:

kalonun (10) yuxarisında - - - - -78-80

kalonun (10) aşağısında - - - - -60-65

sobadan (15) çıxışda - - - - -270-290

Fenolun xammala nisbəti:

distillat fraksiyalar üçün - - - - -(1,5-2,2):1

deasfaltizat üçün - - - - (2-2,8):1

X. QUDRONUN MAYE PROPAN VƏ FENOL CÜTLÜYÜ İLƏ TƏMİZLƏNMƏSİ

Qalıq yağların istehsalı üçün bəzən qudronun cüt həlledici ilə təmizlənmə üsulu istifadə olunur.

Cüt həlledicilərlə təmizləmə prosesi (duosol təmizləmə) asfaltsızlaşdırma və selektiv təmizləmənin funksiyasını özündə birləşdirir və qudronlardan qətran-asfaltın birləşmələrinə və aşağı indeksli çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenlərin çıxarılması üçün nəzərdə tutulub.

Prosesdə iki qarşılıqlı az həll olan həlledicilər istifadə olunur: qudronun asfaltsızlaşdırılması üçün istifadə olunan qeyri-polyar (propan) həlledici və asfaltsızlaşma məhsulundan çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenləri kənarlaşdırmaq üçün istifadə olunan polyar (“selektto – fenol və krezolun qarışığı”) həlledici.

Duosol – təmizləmənin xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, asfaltsızlaşdırma məhsulu propanda həll olmuş halda selektiv təmizləməyə məruz qalır, odur ki, selektiv təmizləmə üçün yüksək həlledici qabiliyyətli həlledici istifadə etmək lazım gəlir; bunun üçün fenola krezol əlavə olunur. Hər iki həlledici bir-birindən fiziki xassələrinə görə fərqlənir və bir-birindən az həll olur. Sıxlıqlarındakı böyük fərqə görə rafinat və ekstrakt məhsulları asanlıqla ayrılır, qaynama temperaturlarındakı kəskin fərq isə ekstrakt və rafinat məhlullarında əvvəlcə propanı sonra fenolkrezol qarışığını ayırmağa imkan verir.

Rafinatın keyfiyyətinə və çıxımına həlledicilərin xammala nisbəti əsaslı təsir edir (cədvəl 10.1).

Cədvəl 10.1.

Rafinatın keyfiyyətinə və çıxımına həlledicilərin xammala nisbətindən təsiri

Xammalın 100 kütlə hissəsinə düşən həlledici		Rafinatın çıxımı %	Özüllük indeksi	Koklaşma %
Propan	Fenol-krezol qarışığı (40:60)			
Həlledicisiz xammal		100	20	2,3
200	150	85	60	0,72
400	150	77	58	0,51
400	400	67	82	0,10
400	600	60	83	0,07

Bu faktorlar tərcübi yolla, xammalın keyfiyyətindən aslı olaraq seçilir. Xammalın 100 kütlə hissəsinə 300-400 kütlə hissəsi propan və 400-600 kütlə hissəsi fenol krezol qarışığı əlavə olunur. Fenol krezol qarışığında nisbət (40-55) : (60-45) olur.

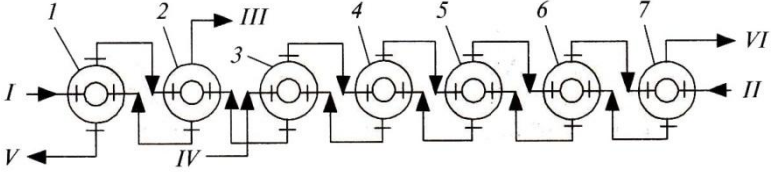
Yüksək qətranlı xammalı təmizlədikdə fenol krezol qarışığı qətranı kifayət qədər tam çıxara bilmədiyindən xammalın əvvəlcədən asfaltsızlaşdırılması tələb olunur. Xammalın əvvəlcədən asfaltsızlaşdırılmasının dərinliyi artdıqca rafinatın ilkin qudruna görə çıxımı azalır ki, bu da yağ komponentlərinin bir hissəsinin asfalt ilə aparılması səbəbindən yaranır. Odur ki, hər bir xammal üçün ilkin asfaltsızlaşdırmanın optimal dərəcəsi müəyyənləşdirilməlidir.

Texnoloji sxem. Duosol-təmizləmə qurğusu üç bölümdən ibarətdir: 1) propan ilə asfaltsızlaşdırma; 2) cüt həlledici ilə selektiv təmizləmə; 3) rafinat, ekstrakt və asfalt məhlullarından həlledicinin regenerasiyası.

Asfaltsızlaşdırma horizontal qarışdırıcı çökdürücülərdə aparılır, həm də bəzi qurğularda iki ardıcıl birləşmiş çökdürücülərdə iki pillədə aparılır. İkinci pilləyə verilməzdən öncə birinci pillənin

asfaltına propan əlavə olunur.

Asfaltsızlaşdırma məhsulu məhlulunun selektiv təmizlənməsi həmçinin qarışdırıcı çökdürüclərdə aparılır (Şəkil 10.1).



Şəkil 10.1. Qarışdırıcı-çökdürüclərdə axınların sxemi:

1-7-çökdürüclər; I-sıxılmış propan; II-fenolkrezol qarışığı; III-rafinat məhlulu; IV-asfaltsızlaşma məhsulu; V-ekstrakt məhlulu; VI-həlledicinin qovulmasına göndərilən rafinat məhlulu.

Çökdürüclərin sayı 5-7 olur. Birinci çökdürüclüyə təmiz propan və ikinci çökdürüclüdən ekstrakt verilir, sonuncuya isə təmiz fenolkrezol həlledicisi və altıncı çökdürüclüdən rafinat məhlulu verilir. Asfaltsızlaşdırma məhsulu üçüncü çökdürüclüyə daxil olur. Hər bir çökdürüclüdə qarışdırma və ekstrakt və rafinat məhlullarının ayrılması baş verir. Bu zaman çıxarılan komponentlərin müdaxiləsi baş verir: ekstrakt məhlulundan rafinat məhluluna yağın qiymətli karbohidrogenləri, rafinat məhlulundan ekstrakt məhluluna isə arzuolunmaz komponentlər keçir.

Əks axınla hərəkət edərək hər iki məhlul da qatılışır. Nəticədə birinci çökdürüclüdən daha qatılışmış ekstrakt məhlulu, sonuncudan isə daha qatı rafinat məhlulu çıxır.

Rafinat, ekstrakt və asfalt məhlulları hər biri öz sistemində regenerasiya olunur. Regenerasiya dörd pillədə aparılır.

XI. NEFT QALIQLARIN PROPANLA ASFALTSIZLAŞDIRILMASI PROSESİ. PROSESİN ELMİ ƏSASLARI, BİR VƏ İKİ PİLLƏLİ ASFALTSIZLAŞMA QURĞUSUNUN TEXNOLOJİ SXEMLƏRİNİN MÜQAYİSƏLİ İZAHİ

Qalıqların həlledicilərlə asfaltsızlaşdırılmasının təyinatı neft qalıqlarından asfalt-qətran birləşmələrin və çoxnüvəli aromatik karbohidrogenlətin çıxarılmasıdır və həlledici kimi kiçik molekuldu parafinlər istifadə olunur. Bu proses hidrokrekinq və katalitik krekinq prosesləri üçün xammal, həmçinin, qalıq yağlar almaq üçün istifadə olunur.

Asfaltsızlaşdırma prosesinin propan və butan ilə aparılması prosesini nəzərdən keçirək.

Asfaltsızlaşdırmadan sonra alınan təmiz fraksiya asfaltsızlaşma məhsulu, qətran-asfalt konsentrasi isə **asfalt** adlanır. Qətran-asfalt konsentrasi müxtəlif markalı əmtəlik bitumlar almaq üçün, az-az hallarda soba yanacağına komponent kimi istifadə olunur.

Neft qalıqlarının qətranlı maddələrdən propan və butan ilə təmizlənməsinin səmərəliliyi hətta həlledicilərin xammala nisbətində çox olduğu halda da yüksək deyil. Bununla əlaqədar olaraq belə qurğular artıq tikilmir, köhnələr isə daha səmərəli həlledicilər istifadə edilməklə və ya termohidro katalitik proseslər üçün istifadə olunur.

Prosesin parametirləri. Həlledici kimi propan və propan-butan qarışığı (propan-butan qarışığında propanın nisbəti 0-dan 100%-ə qədər dəyişir) istifadə edildikdə qeyd etmək lazımdır ki, prosesin temperaturu kritik temperatura nə qədər yaxın olursa

(propan üçün kritik temperatur $96,8^{\circ}\text{C}$ -dir) yağ xammalın tərkib hissələri bir oqədər pis həll olur.

Bu zaman karbohidrogenlərin bir hissəsi qətran ilə birlikdə çökür və yağın çıxımı azalır. Temperaturu azaltdıqda propanın həlledicilik qabiliyyəti artır, lakin artıq 40°C -də propanda qətran həll olmağa başlayır və asfaltsızlaşdırma məhsulunun keyfiyyəti pisləşir. Qətranın yağ karbohidrogenlərindən propanda asanlıqla ayrılma temperaturu $50-90^{\circ}\text{C}$ -dir. Həlledicidə butanın miqdarının artması asfaltsızlaşma məhsulunun çıxımını artırır, uyğun olaraq onun sıxlığı, koklaşması, özüllüyü, həmçinin qətranın, kükürdün və metalların miqdarı artır.

Asfaltsızlaşma prosesi kalon tipli aparatlarda aparılır. Və bu kalonda həlledici aşağıya hərəkət edən xammala əks axınla yuxarı qalxır. Kalonun yuxarı hissəsində $75-90^{\circ}\text{C}$ aşağı hissədə $50-65^{\circ}\text{C}$ temperatur saxlanılır. Yuxarı və aşağı hissə arasında temperatur fərqinin yaradılması yağdan qətran və asfaltenlərin yaxşı ayrılmasına imkan verir. Temperatur fərqi asfaltsızlaşmanın temperatur gradientidir. Kalonun yuxarisında temperatur asfaltsızlaşma məhsulun çıxımını, aşağıdakı hissədə temperatur onun çıxımını müəyyən edir. Kalonun yuxarisında temperaturun hətta 2°C artırılması nəticəsində asfaltsızlaşma məhsulunun keyfiyyətli (koklaşma, şüasındırma əmsalı və s.) hiss olunacaq dərəcədə yaxşılaşır. Əgər kalonun aşağısında temperatur azaldılarsa, asfaltsızlaşma məhsulunun çıxımı artır.

Propanı maye halda saxlamaq üçün təzyiq $4,0-4,5$ MPa səviyyəsində saxlanılır. Asfaltsızlaşma qurğularında propan:xammal həcmi nisbəti $4:1$ -dən $8:1$ -ə qədər olur. Qeyd etmək olar ki, asfaltsızlaşma məhsulunun çıxımının, koklaşmasının və özüllüyünün

propanın xammala həcimi nisbətindən asılılığı qeyri-xətti xarakter daşıyır və minimum propanın xammala nisbətinin 5-ə yaxın olduğu halda müşahidə olunur. Propanın xammala optimal nisbəti təkcə asfaltsızlaşma məhsulunun çıxımı ilə yox, həm də koklaşma ilə müəyyənləşdirilir və koklaşma ən azı olmalıdır. Təəssüf ki, bu halda asfaltsızlaşma məhsulunun çıxımı ən minimum olur.

Asfaltsızlaşma prosesinə təsir edən əhəmiyyətli faktor həlledicinin təmizliyidir. Həlledicidə olan metan və etan kondensləşdirici-soyuducuda propan buxarlarının kondensləşməsini çətinləşdirir. Həlledicidə etanın xeyli miqdarda olması daha yüksək təzyiqli istifadəsini tələb edir. Odur ki, texniki propanda həmin sıra karbohidrogenlərin ümumi miqdarı 7% (kütlə)-dən, o cümlədən etanın miqdarı 3% (kütlə)-dən artıq olmalıdır. Propilen və butilenlərin iştirakı da arzuolunan deyil, belə ki, onlar qətranların və çoxhəlqəli aromatik karbohidrogenlərin həllolmasını artırır.

Asfaltsızlaşmanın səmərəliliyi mazutun vakuum qovulması zamanı yağ fraksiyasının götürülməsi dərinliyindən, başqa sözlə, qudronda 500°C -ə qədər qaynayan fraksiyaların miqdarından asılıdır. Asfaltsızlaşma məhsulunun kiçik molekullu fraksiyaları yüksək molekullu fraksiyalara nəzərən kritik temperatura yaxın oblastda propanda daha çox həll olur. Adətən geniş fraksiya tərkibli xammal yüngül fraksiyalardan azad olmuş xammala nəzərən pis asfaltsızlaşır. Xüsusi halda, daha qatı xammaldan (500°C -ə qədər olan fraksiyasız) alınan yağlı neftin asfaltsızlaşma məhsulu az koklaşmaya və daha az rəng intensivliyinə malik olur.

Neft emalı zavodlarında kalonlarda xammalın asfaltsızlaşma dərəcəsi haqqında asfaltsızlaşma məhsulunun koklaşmasına görə fikir yürüdülmür. Belə ki, qətranlar və çoxnüvəli aromatik karbohid-

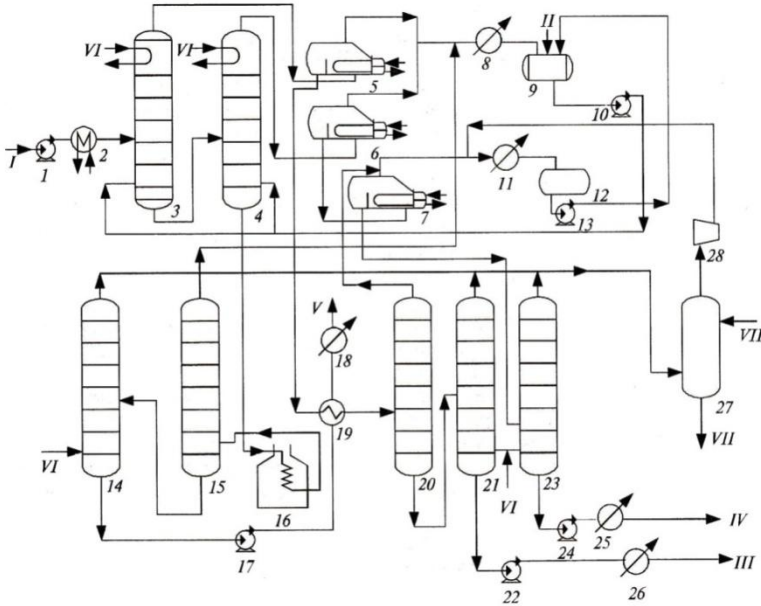
rogenlər yüksək koklaşmaya malikdirlər.

Qudron ağırlaşdıqca həlledicinin tərkibi sabit qaldıqda asfaltsızlaşma məhsulunun çıxımı azalır. Qudronun asfaltsızlaşma prosesi bir pillədə aparıla bilər, amma yaxşı nəticə iki pilləli sxemdə alınır. Bu sxemdə birinci pillədə alınan asfalt məhlulu yenidən asfaltsızlaşmaya məruz qalır. Bu zaman alınan əlavə asfaltsızlaşma məhsulu yüksək özüllüklü qalıq yağı almaq üçün istifadə olunur. İki pilləli sxem istifadə edildikdə qudrondan yağın çıxımı 10% artır. Asfaltsızlaşma məhsulu qudrona nəzərən daha az koklaşmaya, özüllüyə, sıxlığa, şüasındırma əmsalına və metalların miqdarına (nikel və vanadium) malik olur. Metallar əsasən əlavə məhsulda-asfaltsızlaşma asfaltında toplanır. Asfaltsızlaşma məhsulunda kükürdün miqdarı xammalda olduğundan az olar, amma dərin kükürdsüzləşmə müşahidə olunmur.

Texnoloji sxem şəkil 11.1-də verilir.

Həlledici kimi propan istifadə olunur. Xammal nasos (1) ilə birinci qızdırıcıya (2) və sonra orta ekstraksiya kalonuna (3) verilir. Kalonun (3) aşağı hissəsinə nasos (10) ilə maye propan verilir. Birinci pillənin asfaltsızlaşma məhsulunun propanda məhlulu kalonun (3) yuxarisından kənarlaşdırılır, asfalt məhlulu isə kalonun (3) aşağısından orta ekstraksiya kalonuna (4) göndərilir. Kalonun (4) aşağı hissəsinə həmçinin maye propan verilir. İkinci pillənin asfaltsızlaşma məhsulunun propanda məhlulu kalonun (4) yuxarisından kənarlaşdırılır, asfalt və həlledici qarışığı isə aşağı hissədən birinci və ikinci pillənin asfaltsızlaşma məhsullarından həlledicilər ayrılıqda regenerasiya olunur. Birinci pillənin asfaltsızlaşma məhsulu ardıcıl olaraq buxarlandırıcıdan (5) istilikdəyişdiricidən (19), kalondan (20) (buradan təzyiğin azalması hesabına propan

kənarlaşdırılır) və kalondan (21) (burdan propan su buxarı ilə buxarlandırılır) buraxılır. Kalonun (21) aşağısından asfalt-sızlaşma məhsulu (III) nasos (22) ilə götürülür və soyuducudan (26) keçməklə qurğudan çıxarılır. İkinci pillənin asfaltsızlaşma məhsulundan propanın regenerasiyası buxarlandırıclardan (6 və 7) və kalonda (23) aparılır. Kalonun (23) aşağısından asfaltsızlaşma məhsulu (IV) nasos (24) ilə götürülür və soyuducudan (25) keçməklə qurğudan çıxarılır.



Şəkil 11.1. Qudronun propan ilə ikipilləli asfaltsızlaşmanın texnoloji sxemi:

1,10,13,17,22,24-nasoslar; 2-buxar qızdırıcısı; 3,4-ekstraksiya kalonları; 5-7-buxarlandırıclar; 8,11,18,25,26-soyuducular; 9,12-tutumlar; 15,20-kalonlar; 16-soba; 19-istilik-dəyişdirici; 14,21,23-buxarlandırıcı kalonlar; 27-qarışdırma kondensatoru; 28-kompresor; I-xammal; II-təzə propan; III-birinci pillənin asfaltsızlaşma məhsulu; IV-ikinci pillənin asfaltsızlaşma məhsulu; V-asfalt; VI-su buxarı; VII-su.

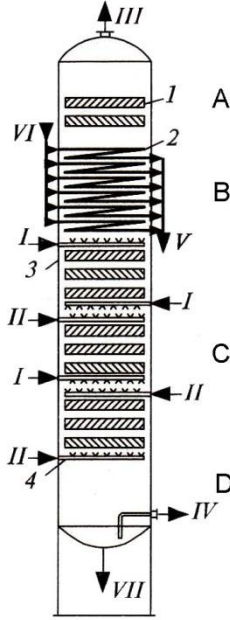
Asfaltdan propanı kənarlaşdırmaq üçün qalığı kalonun (4) aşağısından çıxarılır, qızdırılır, kalona (15) göndərilir (burada təzyiğin azalması hesabına propan kənarlaşdırılır) və kalonda (14) propan su buxarı ilə buxarlandırılır. Kalonun (14) aşağısında asfalt götürülür və istilikdəyişdiricidə (19) və soyuducuda (18) soyudulduqdan sonra qurğudan çıxarılır.

Propanın buxarları 2,7 MPa təzyiq altında buxarlandırıcılardan (5 və 6), kalondan (15) soyuducuda (8) kondensləşir və tutuma (9) yığılır. Təzyiqi 1,9 MPa olan propan buxarları buxarlandırıcıdan (7) və kalondan (20) soyuducuda (11) kondensləşir və tutuma (12) yığılır və ordan maye propan tutuma (9) vurulur və sonra nasos (10) ilə kalona (3) qaytarılır. Qaz halında propan və su buxarları kalondan (14, 21 və 23) qarışdırma kondensatoruna (27) göndərilir və ordan buxarlar kompressor (28) ilə götürülür, 1,9 MPa təzyiqə qədər sıxılır, soyuducudan (11) kondensləşir və tutumdan (12) keçməklə maye propan sisteminə qaytarılır.

Əsas asfaltsızlaşdırıcı kalonların (3 və 4) texnoloji rejimi:

	Kalon 3	Kalon 4
Propan: xammal həcmi nisbəti	7:1	6:1
Təzyiq, MPa	4,3	3,6
Ekstraksiya temperaturu, °C:		
yuxarıda	87	82
aşağıda	63	60

Aparat. Qurğunun əsas aparatı asfaltsızlaşdırıcı (ekstraksiya) kalonudur (şəkil 11.2)



Şəkil 11.2. Xammalın propan ilə asfaltsızlaşdırılması kalonun sxemi:

1-jalyuz boşqabları; 2-qızdırıcı; 3-xammalın həlledicisi; 4-propan paylayıcısı;
 I-xammalın daxil edilməsi; II-propanın daxil edilməsi; III-yuxarı məhlulun
 (asfaltsızlaşma məhsulunun məhlulu) çıxarılması; IV-aşağı məhsulun çıxarılması;
 V-kondensatın çıxarılması; VI-su buxarın daxil edilməsi; VII-drenaj;
 A-çökdürmənin yuxarı zonası; B-qızdırılma zonası; D-xammalın və propanın
 kontakt və paylanma zonası; C-çökdürmənin aşağı zonası.

**XII. NEFT MƏHSULLARININ
PARAFİNSİZLƏŞDİRİLMƏSİ.
PROSESİN ELMİ ƏSASLARI HAQQINDA.
YAĞ FRAKSİYALARININ SEÇİCİ HƏLLEDİCİLƏRLƏ
PARAFİNSİZLƏŞDİRİLMƏSİ QURĞUSUNUN TEXNOLOJİ
CƏHƏTDƏN ƏSASLANDIRILMASI.
PROSESƏ TƏSİR EDƏN AMİLLƏRİN MÜQAYİSƏLİ İZAHİ**

Parafinsizləşdirmə prosesindən tələb olunan aşağı temperaturda donmayan baza yağları almaq üçün də istifadə olunur. Bu prosesdə rafinatdan daha yüksək temperaturda əriyən (əsasən parafinlər) karbohidrogenlər kənarlaşdırılır. Domma temperaturu mənfi 10°C-dən mənfi 15°C-ə qədər olan yağları almaq üçün adi parafinsizləşdirmə prosesi, donma temperaturu mənfi 30°C və daha aşağı donma temperaturlu yağ almaq üçün dərin (aşağıtemperaturlu) parafinsizləşdirmə prosesi aparılır.

Bu bölmədə həlledici ilə selektiv təmizlənmə ilə alınmış rafinatın aşağı temperaturlu parafinsizləşdirmə prosesi müzakirə olunacaq.

Rafinatda olan və arzuolunmaz bərk karbohidrogenlər parafin, serozin onların əsasında məhsullar almaq üçün qiymətli xammaldır.

Bərk karbohidrogenlərin kimyəvi tərkibi fraksiyaların qaynama temperaturu intervallarından asılıdır. Aşağı temperaturda qaynayan yağ fraksiyalarında əsasən normal quruluşlu bərk parafin karbohidrogenləri olur. Qaynama temperaturu intervalı artdıqda n-alkanların miqdarı azalır, izoparafinlərin və tsiklik karbohidrogenlərin, xüsusən də naften karbohidrogenlərinin miqdarı artır. Qudronda olan yüksək ərimə temperaturlu karbohidrogenlərin əsas

komponentləri əsasən izoquruluşlu yan zəncirlinaften karbohidrogenləridir.

Aşağı temperaturlu parafinsizləşdirmə prosesinin mahiyyəti bərk karbohidrogenləri maye fazadan ayırmaqdan ibarətdir, odur ki, onların kristallik quruluşları əhəmiyyətli rol oynayır. Başqa sözlə kristalların forması və ölçüləri fazaların ayrılma sürətini və ayrılma dəqiqliyini müəyyən edir.

Distillatların selektiv təmizlənmə rafinatı və asfaltsızlaşma məhsulları aşağı temperaturlu parafinsizləşmə prosesinə məruz qalır.

Distillat fraksiyaların selektiv təmizlənmə rafinatı əsasən bərk, normal və ya zəif şaxələnmiş yüksək molekullu alkanlara malik olur. Bu karbohidrogenlər soyutma zamanı düzgün formalı iri kristallar şəkilində çökür. Ağır distillat yağ fraksiyalarını parafinsizləşdirmə qurğusunda ayrılan bərk məhsul **qaç** adlanır.

Asfaltsızlaşma məhsulunun selektiv təmizlənmə rafinatı əsasən bərk yüksək molekullu sikloalkanlara və normal və ya az şaxələnmiş uzun alkan zəncirli arenlərə malik olur. Bu birləşmələr xırda iynəvari kristallar şəkilində çökür. Asfaltsızlaşdırma məhsulundan ayrılan bərk məhsul **petrolatum** adlanır.

Bərk karbohidrogenləri uğurla ayırmaq üçün iri və mümkün qədər düzgün formalı kristallar almaq lazım gəldiyindən parafinsizləşdirmə zamanı başlıca məsələlərdən biri kristalların böyüməsi üçün əlverişli şəraitin yaradılmasıdır: məhlullardan bərk karbohidrogenlərin yüksək qatılığı; məhlulun soyuma sürətinin az olması (çünki böyük sürətlə soyutma zamanı böyük kristallar əvəzinə çoxlu sayda xırda kristallar əmələ gəlir); məhlulun özüllüyünün az olması (çünki yüksək özüllük kristalların böyüməsinə

mane olur).

Yağda disperslənmiş bərk karbohidrogenlərin hissəcikləri məhlulda kristallaşma mərkəzləri ola bilər və xırda kristallar əmələ gələ bilər. Kristallaşma mərkəzlərinin yox etmək üçün xammal bərk karbohidrogenlərin ərimə temperaturundan 15-20°C yüksək temperatürə qədər qızdırılır. Sonra bərk karbohidrogenlərin kristallaşması başlayır: ifrat doymuş məhluldan kristallaşma rüseyimləri ayrılır. Kristallaşma prosesində iri kristallar almaq üçün soyutmanın ilkin mərhələsində əmələ gələn rüseyimlərin sayı çox olmalıdır, çünki sonrakı kristallaşma bu mərkəzlərdə baş verir.

Neft yağları istehsalında parafinsizləşdirmə prosesi daha mürəkkəb, əmək tutumlu və bahalı prosedir. Onun effektivliyi və iqtisadi səmərəliliyi bərk fazanın maye fazadan ayrılmasının tamlığından və ayrılma sürətindən aslıdır.

12.1. Həllədicilərlə aşağıtemperaturlu parafinsizləşdirmə prosesinə təsir edən əsas faktorlar

Parafinsizləşməyə təsir edən əsas faktorlar xammalın keyfiyyəti, həllədicilər, temperatur, xammal və həllədicinin nisbəti, soyutma şəraitidir.

Xammalın keyfiyyəti. Parafinsizləşdirmə prosesində bərk karbohidrogenlərin maye fazadan ayrılmasının tamlığı hər şeydən əvvəl parafinsizləşdiriləcək xammalın fraksiya tərkibindən aslıdır: xammalların qaynama hədləri nə qədər yüksək olarsa bərk parafinlərin ayrılma tamlığı bir o qədər az olur, yağların donma temperaturu yüksək olur. Bununla əlaqədar olaraq asfalsızlaşma məhsulunun rafinatının parafinsizləşdirmə prosesi distillatların

təmizlənməsində olduğuna nəzərən filtirlənmənin aşağı sürətli, qurğunun məhsuldarlığının az olması və parafinsizləşdirilən yağın çıxımının az olması ilə xarakterizə olunur. Bu onunla izah olunur ki, fraksiyanın qaynama temperaturu artdıqca bərk karbohidrogenlərin tərkibində tsiklik karbohidrogenlərin qatılığı artır. Nəticədə daha xırda kristallar əmələ gəlir ki, onlarda maye fazadan çətin ayrılır.

Distillat xammalında yüksək temperaturda qaynayan fraksiyaların olması alınan parafinin keyfiyyətinə də pis təsir edir, odur ki, orta ərimə temperaturu parafin istehsalı zamanı rafinatın son qaynama temperaturu adətən 460°C-dən yuxarı olmur.

Həlledicilər və soyuducu reagentlər. Parafinsizləşdirmə üçün həlledicilərə aşağıdakı tələblər qoyulur:

- 1) xammalın maye karbohidrogenlərini həll edir, bərk karbohidrogenləri həll etmir;
- 2) bərk karbohidrogenlərin iri kristallarının yaranmasına şərait yaradır ki, bu da suspenziyanın filtirlənməsini və filtr üzərində bərk karbohidrogen kəsiklərinin yuyulmasını yaxşılaşdırır;
- 3) parafinsizləşdirilmiş yağın tələb olunan donma temperaturu ilə xammal məhlulunun soyudulma temperaturu arasındakı minimum fərqi təmin edir (**parafinsizləşdirmənin temperatur effekti - TED**). Aşağı TED məhlulun soyudulmasına məsrəfi azaltmağa imkan verir;
- 4) yağda bərk karbohidrogenlərin suspenziyasının özüllüyünü azaltmalıdır; burada məqsəd filtirləmə prosesini asanlaşdırmaq və maye karbohidrogenlərdən bərk karbohidrogenlərin ayrılma dəqiqliyini yaxşılaşdırmaqdır.

Keton aromatik həlledicilər daha geniş istifadə olunur: metiletil keton (MEK) və toluolun qarışığı; aseton və toluol qarışığı.

Ketonlar bərk karbohidrogenləri həll etmir və yağı pis həll edir; həlledicilik qabiliyyətini artırmaq üçün ketonlara toluol və ya toluolun benzol ilə qarışığı əlavə olunur. Ketonların toluol ilə TED-i yüksək deyil və 10-dan 0°C-ə qədər olur; soyutma və filtirləmə sürətləri xammala görə kifayət qədər yüksək olub uyğun olaraq 100°C/saat və 80-95 kq(m²/saat) olur. Həlledici kimi həmçinin dixloretanmetilənlorid qarışığı və MEK-in metilizobutil keton (MIBK) ilə qarışığı da istifadə olunur. Yağ MIBK-də o qədər yaxşı həll olur ki, bu halda toluol və benzol əlavə etməmək də olar. Aromatik əlavəsi sürətini və baza yağının çıxımını artırmağa imkan verir. Parafinsizləşdirmə qurğularında soyuducu agent kimi propan və ammoniak istifadə olunur ki, onlar donma temperaturu mənfi 20°C-ə qədər olan yağ almağa imkan verir. Aşağıtemperaturlu (dərini) parafinsizləşdirmə qurğularından donma temperaturu mənfi 30°C-dən aşağı olan yağ istehsalı zamanı ammoniak və ya propan ilə soyutmaqla yanaşı etan və ya etilen ilə soyutmada istifadə olunur.

Xammal və həlledicinin nisbəti. Parafinsizləşdiriləcək xammalın özüllüyünün aşağı salınması və bərk karbohidrogenlərin iri kristallarının əmələ gəlməsi üçün şəraitin yaradılması xammalın müəyyən miqdarda həlledici ilə duzlaşdırılmaqla əldə olunur. Xammal və həlledicinin nisbəti xammalın fraksiya və kimyəvi tərkibindən onun özüllüyündən və həlledicinin təbiətindən aslıdır. Xammalın həlledici ilə duzlaşdırılma dərəcəsi bərk karbohidrogenlərin kristallaşmasına, kristalların ölçüləri və aqreqasiyası parafinsizləşmiş yağın çıxımına, aşağı- və yuxarı temperaturda əriyən karbohidrogenlərin ayrılma dəqiqliyinə, TED-ə, son soyutma temperaturuna, soyutma sürətinə və filtirlənmə sürətinə təsir edir.

Həllədicinin xammala aşağı nisbətlərində xammalın özüllüyü kifayət qədər azalmır ki, bu da əlavə kristallaşma mərkəzlərinin yaranmasına gətirib çıxarır və kiçik, çətin filtirlənən kristalların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Xammalın həddindən artıq duzlaşdırılması bərk karbohidrogenlərin məhlulda qatılığını azaldır, bu zaman yeni kristallaşmamərkəzləri yaranır, nəticədə kristalların son ölçüləri və filtirləmə sürəti azalır.

Fraksiyaların qaynama temperatur həddi nə qədər yüksək olursa, onun özüllüyü də birə qədər yüksək olur, uyğun olaraq digər bərabər şəraitlərdə xammalın həllədicisi ilə duzlaşdırılmasının daha yüksək nisbəti tələb olunur. O, distillatın parafinsizləşdirməsində olan (2-3):1-dən asfalsızlaşdırma rafinat üçün (3-4,5):1-ə qədər dəyişir.

Dərin parafinsizləşdirmə zamanı parafinsizləşmiş yağın çıxımını artırmaq və filtirləməni yaxşılaşdırmaq xammalın həllədicisi ilə duzlaşdırma nisbəti artırılır. Lakin həllədicinin məsrəfinin ifrat artırılması parafinsizləşmiş yağın donma temperaturunun yüksəlməsi və istismar məsrəflərinin artmasına səbəb olur. Durulaşma dərəcələrinin çoxalması zamanı yağın miqdarı təkcə bütün məhlulda yox, həm də onun bərk fazada saxlanılan hissəsində də azalır; parafinsizləşmiş yağın çıxımı və onun yüksək temperaturda əriyən komponentlərdən ayrılma dəqiqliyi yüksəlir. Həllədicinin xammala nisbətini optimal dərəcələrinin seçimi məhlulun son soyutma temperaturundan aslı olur; bu temperatur nə qədər aşağı olursa xammalın həllədicisi ilə duzlaşdırma dərəcəsi bir o qədər yüksək olur.

Xammal məhlulunun son soyutma temperaturu (həmin temperaturda filtirləmə prosesi aparılır) parafinsizləşdirilmiş yağın donma temperaturuna qoyulan tələbdən və həllədicinin təbiətindən

aslıdır. İstifadə oluna əksər həlledicilər üçün bu temperatur alınan yağın donma temperaturundan aşağı olur və bu fərq nə qədər azdırsa (aşağı TED) proses bir qədər sərfəlidir.

Aşağıda müxtəlif həlledicilər istifadə edildikdə (filtirləmə temperaturu mənfi 20°C, həlledicinin xammala nisbəti 3,5:1) TED məlumatları verilir:

Həlledici	Filtirləmə müddəti, saniyə	Qaçda yağın miqdarı, % (kütlə)	parafinsizləşmiş yağın donma temperaturu, °C	TED, °C
Aseton-toluol (25:75)	100	23	-12	8
MEK: toluol (40:60)	60	18	-15	5
Metilizobutil keton	30	12	-20	0

Xammal məhlulunun soyutma sürəti. Yüksək soyutma sürətlərində filtirləmə sürətini və parafinsizləşmiş yağın çıxımını azaldır, xırda kristallar əmələ gəlir, bundan başqa qaçda və ya petrolatumda yağın miqdarı artır. Adətən fraksiyanın qaynama temperaturu nə qədər yüksəkdirsə, xammalın soyudulma sürəti bir o qədər aşağı olur.

Parafinsizləşmə məhsulları. parafinsizləşdirmə zamanı donma temperaturu 40-60°C azalır, koklaşma və özüllük artır, belə ki, kənarlaşdırılan bərk karbohidrogenlər olduqca aşağı özüllüyə və koklaşmaya malikdir. Parafinsizləşdirmə məhsullarının xarakteristikaları cədvəl 12.1-də verilir.

Cədvəl 12.1.**Yağların parafinsizləşdirilməsi məhsullarının bəzi fiziki-kimyəvi xassələri**

Göstəricilər	Selektiv təmizləmə rafinatının parafinsizləşməsi			
	Distillat fraksiyaları		Asfaltsızlaşma məhsulu	
	parafinsizləşmiş distillat yağı	Qaç	parafinsizləşmiş qalıq yağı	petrolatım
Sıxlıq, P_4^{20} , q/sm ³	0,885-0,887	0,840-0,860	0,890-0,900	0,860-0,865
Özüllük, 100°C-də sSt	6,7-7,8	7,2-8,0	18-23	20-25
Temperatur, °C:				
alışma	190-200	200-210	220-240	235-240
donma	mənfi 20-dən mənfi 15-ə qədər	48-52	mənfi 20-dən mənfi 15-ə qədər	55-61
Koklaşma, %	0,08-0,10	0,09-0,11	6,30-0,65	0,32-0,67
Kükürdün miqdarı, %	1,0-1,2	1,1-1,3	1,0-1,3	1,1-1,4

12.2. Həlledicilərlə aşağıtemperaturlu parafinsizləşdirmə qurğusunun texnoloji sxemi

Yağ xammalın parafinsizləşdirmə qurğusunun texnoloji sxemləri həlledicidən aslı olaraq fərqləndirilir:

1) keton-toluol; 2) propan; 3) dixloretan-metilenxlorid.

Texnoloji sxemlər həmin ardıcılıqla verilir.

12.2.1. Ketontoluol məhlulunda selektiv təmizləmə rafinatının parafinsizləşdirilməsinin texnoloji sxemi

Parafinsizləşdirmə qurğusu 2 bölümdən ibarətdir: 1) kristallaşdırma və filtirləmə; 2) parafinsizləşdirilmiş yağ və qaçdan (petrolatundan) həlledicinin regenerasiyası.

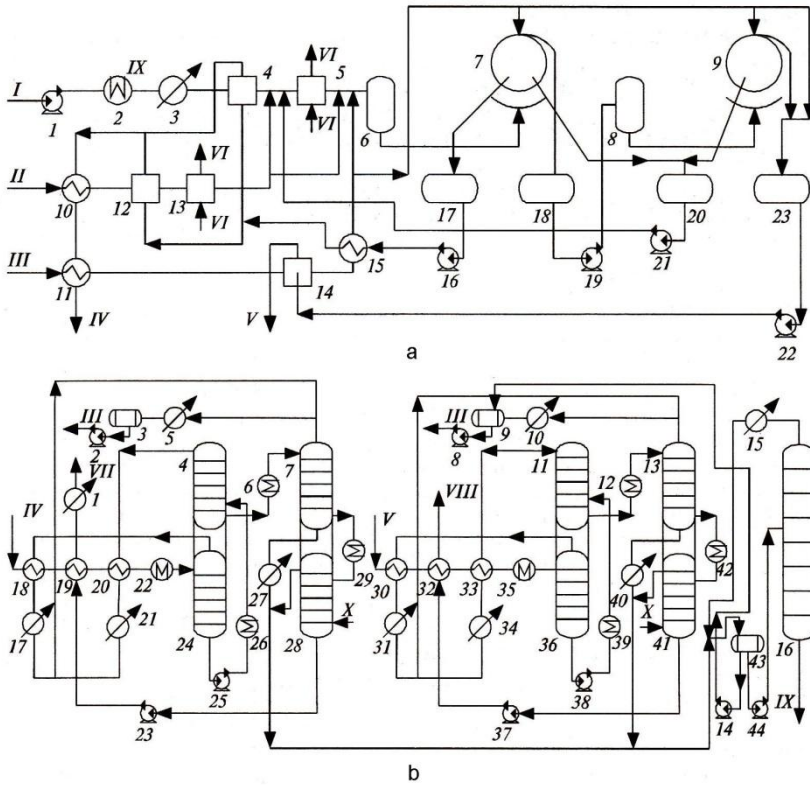
Şəkil 12.1-də ketontoluol məhlulunda parafinsizləşdirmə qurğusunun texnoloji sxemi verilir.

Kristallaşdırma və filtirləmə bölməsi.

Xammalın istilikdəyişdiricidə (2) qızdırılır (lazım olduqda), sonra soyuducuda (3) soyudulur və regenerativ kristallaşdırıcıya (4) verilir və orada parafinsizləşdirilmiş yağ məhlulu ilə əlavə olaraq soyudulur. Sonra xammal nəm (həll olmuş suya malik) və quru həlledici ilə, həmçinin dövr edən filtirat ilə qarışdırılır və ammoniaklı kristallaşdırıcıya (5) göndərilir və orada soyuducu mühit ammoniakdır. Kristallaşdırıcıdan (5) çıxan xammal soyudulmuş və quru həlledicinin daha bir payı ilə qarışdırılır. Bərk karbohidrogenlərin kristalları məhluldan ayrılır, bu zaman bərk karbohidrogenlərin yağdan əmələ gələn suspenziyası filtirlənməyə göndərilir.

Suspenziya filtirləmənin birinci pilləsinə (6) daxil olur, aradan birinci pillənin baraban filtrinə (7) axır. Bərk parafinlər yastı həb şəkilində baraban filtr üzərinə çökür, filtrat isə barabanın daxilinə keçir və parafinsizləşdirilmiş yağ tutumuna (17) yığılır. Tutumdan (17) parafinsizləşmiş yağ istilikdəyişdiricidən (15), kristallaşdırıcılardan (4 və 12), istilikdəyişdiricilərdən (10,11) keçməklə həlledicinin regenerasiyası bölməsinə verilir. Yastı həb formalı qaç və ya petrolatum baraban filtdə (7) yuyulur (quru həlledici əlavə etməklə) filtrat isə aşağı keyfiyyətli parafinsizləşdirilmiş yağ tutumuna

(20) yığılır.



Şəkil 12.1. Ketontoluol məhlulundan parafinsizləşdirmə qurğusunun texnoloji sxemi:

α- kristallaşdırma və filtirləmə bölməsi: 1,16,19,21,22-nasoslar; 2-buxar ilə qızdırıcı; 3-soyuducu; 4,5,12-14- kristallaşdırıcılar; 6,8,17,18,20,23-tutumlar; 7,9-filtirlər; 10,11,15-istilik dəyişdiricilər; b-həllədicinin regenerasiya bölməsi: 1,5,10,15,17,21,27,31,34,40-soyuducular; 2,8,14,23,25,37,38,44-nasoslar; 3,9,43-tutumlar; 4,7,11,13,16,24,28,36,41-kalonlar; 6,12,22,26,29,35,39,42-buxar ilə qızdırıcılar; 18-20,30,32,33-istilikdəyişdiricilər; I-xammal; II-nəm həllədiçi; III-quru həllədiçi; IV- parafinsizləşdirilmiş yağ məhlulu; V-qaç və ya petrolatım məhlulu; VI-ammoniak; VII-parafinsizləşdirilmiş yağ; VIII-qaç və ya petrolatım; IX-su; X-su buxarı.

Qaç və ya petrolatum baraban filtr üzərində bıçaq ilə kəsilir və şnek ilə tutuma (18) sıxılır və bura həmçinin quru həlledici payı verilir. Qaç və ya petrolatum tutumdan (18) ikinci pillə filtri tutumuna (8), sonra isə ikinci pillə filtri (9) üzərinə göndərilir. Bərk karbohidrogenlər baraban filtr (9) üzərində yastı həb şəkilində qalır, filtrat-keyfiyyətsiz parafinsizləşdirmə məhsulu tutuma (20) yığılır. Yastı həb şəkilli bərk karbohidrogenlər quru həlledici ilə yuyulur, keyfiyyətsiz parafinsizləşdirmə məhsulu isə kristallaşdırıcıdan (5) öncə təzə xammala əlavə olunur. Qaç və ya petrolatum şnek ilə kənarlaşdırılır, həlledici ilə qarışdırılır və tutuma (23) yığılır, aradan məhlul kristallaşdırıcıdan (14) keçməklə həlledicinin regenerasiyası bölməsinə göndərilir.

Həlledicinin regenerasiya bölməsi. Parafinsizləşdirilmiş yağdan həlledicinin kənarlaşdırılması dörd pillədə aparılır (şəkil 12.1). Əvvəlcə parafinsizləşdirilmiş yağ məhsulu istilikdəyişdiricilərdə (18-20) və buxar qızdırıcısında (22), sonra ardıcıl olaraq kalonlardan (24,4,7,28) buraxılır. Həlledicinin qovulma şəraitini yaxşılaşdırmaq üçün kalonun (28) aşağısından su buxarı verilir. Parafinsizləşdirilmiş yağ kalonun (28) aşağısından kənarlaşdırılır və istilikdəyişdiricidən (19) və soyuducudan (1) keçməklə qurğudan çıxarılır. Quru həlledicinin buxarları 4,24 və 7-ci kalonların yuxarisından çıxarılır, kondensləşdirilir və uyğun kondensator-soyuducularda soyudulur və quru həlledici tutumuna (3) verilir və ordan da nasos (2) ilə quru həlledici kristallaşdırma bölməsinə qaytarılır. Qaç və ya petrolatumdan həlledicinin qovulması həmçinin dörd pilləli sxem ilə 11,36,13 və 41-ci kalonlarda həyata keçirilir. Kalonların (11,36 və 13) yuxarisından nəm həlledici buxarları kənarlaşdırılır, kondensləşmə və soyutmadan sonra onlar

9-cu tutuma yığılır və kristallaşdırma bölməsinə qaytarılır.

Kalon 28 və 41-in yuxarisından həlledici və su buxarları qarışığı çıxarılır və kondensləşmə və soyutmadan sonra 43-cü tutuma verilir və orda separasiya ilə su həlledicidən ayrılır. Yuxarı təbəqə – nəm həlledici 9-cu tutuma verilir. Tərkibində 15% metiletilketon olan aşağı təbəqə keton kalonuna (16) verilir. Kalonun (16) aşağısında su kanalizasiyaya buraxılır, yuxarisında azetrop metiletil keton və su qarışığı kənarlaşdırılır və 15-ci kondensatordan keçməklə geriye – 43-cü tutuma qaytarılır.

İlkin xammalın keyfiyyətindən və tələb olunan parafinsizləşdirmə dərinliyindən aslı olaraq parafinsizləşdirilmiş yağın çıxımı adətən 65-85% (kütlə) olur.

Aşağı keton toluol məhlulunda distillat (I) və asfaltsızlaşdırma (II) rafinatların parafinsizləşdirmə qurğularının material balansı verilir (% kütlə):

Daxil olur	I	II
Xammal	100	100
Həlledici:		
duzlaşdırmaya	300	400
çöküntünün yuyulmasına	100	100
Cəmi:	500	600
Alınır		
Parafinsizləşdirilmiş yağ məhlulu:		
yağ	80	71
həlledici	320	411
Qaç (petrolatum) məhlulu:		
qaç (petrolatum)	20	29
həlledici	80	89
Cəmi:	500	600

Distillat (I) və asfaltsızlaşma (II) rafinatların parafinsizləşdirilməsinin texnoloji şəraitləri:

Həlledicinin tərkibi, % (həcm):	I	II
metiletilketon	60	40
toluol	40	60
Duzlaşdırma üçün		
həlledici/xammal nisbəti	3:1	4:1
Temperatur, °C:		
termoişləmə	50-60	70-80
filtrləmə	mənfi 20	mənfi 24
soyuq yuma	mənfi 10-dan	mənfi 20-yə qədər
inert qazın verilməsi	mənfi 15-dən	mənfi 20-yə qədər
Fikirlər üzərində qalıq təzyiq, kPa:		
aşağı xətdə	36-dan	37,2-yə qədər
yuxarı xətdə	sıfırdan	74,5-ə qədər

12.2.2. Ketontoluol məhlulda aşağı temperaturlu dərin parafinsizləşdirmə

Dərin parafinsizləşdirmə az özüllüklü aşağı temperaturda donmayan aviasiya (MS-8), transformator, arktik, kondensator yağları istehsalında istifadə olunur. Bu proses keton-toluol məhlulunda son soyutma və filtrləmə temperaturu mənfi 62-dən mənfi 64°C-ə qədər olmaqla aparılır. Belə aşağı temperatur maye ammoniak hesabına əldə oluna bilmir, odur ki, dərin parafinsizləşdirmə prosesində soyutmanın son mərhələsində soyuducu agent kimi sıxılmış etan istifadə olunur. Yalnız aşağı qaynama temperaturlu yağların rafinatı dərin parafinsizləşdirməyə məruz qalır. Bu yağlarda bərk karbohidrogenlər əsasən iri kristallar

əmələ gətirə bilən n-alkanlardan ibarətdir ki, bu da filtrləmə zamanı bərk fazanı maye fazadan kifayət qədər dəqiq ayırmağa imkan verir və donma temperaturu mənfi 45-dən mənfi 55°C-ə qədər olur.

Bu proses nəticəsində parafinsizləşdirilmiş yağın keyfiyyət göstəriciləri adi parafinsizləşdirmə olduğuna nəzərən daha kəskin dəyişir. Dərin parafinsizləşdirmə prosesinin texnoloji sxemi ketontoluol məhlulunda parafinsizləşdirmə sxeminə anolojiyədir. Fərq ondadır ki, regenerativ və ammoniak (və ya propan) kristallaşdırıcılarından sonra etanol kristallaşdırıcılarında tələb olunan temperatura qədər soyutma nəzərdə tutulur. Dərin parafinsizləşdirmə adətən ardıcıl olaraq temperaturu artırmaqla iki pilləli filtrləmə ilə, bəzəndə üç pilləli filtrləmə ilə aparılır.

12.2.3. Propan məhlulunda parafinsizləşdirmə

Parafinsizləşdirmə propan məhlulunda aparıla bilər. Bu halda xammal məhlulunun soyudulmasının iki variantı mövcuddur: adətən soyutmanın son mərhələsində istifadə olunan soyuducu agent ilə ammoniak ilə və propanın özünün məhlulundan buxarlanması hesabına. Məhlulların soyudulma sürətləri təzyiğin azadılması sürəti ilə tənzimlənir. Uyğun olaraq propanın buxarlanması onun buxarlarının sovrulmasından aslı olur ki, bunun üçün də kompressorlar nəzərdə tutulmuşdur. Propanın xammala lazımi nisbətini saxlamaq üçün propan buxarlandıqca propan əlavə olunur və ya son soyutma mərhələsində soyudulmuş propan əlavə olunur.

Bu prosesin əsas üstünlüyü onun sadəliyi və qənaətliliyi, belə ki, propan eyni zamanda həlledici və soyuducu agentdir. Bundan başqa propan buxarları həmçinin filtr üzərindəki

çöküntüləri kənarlaşdırmaq üçün istifadə olunur. Bu, sxemdən inert qaz xəttini ixtisara salmaqla imkan verir. Propan ilə parafinsizləşdirmə zamanı məhlulun özüllüyü aşağı temperaturda azolduğundan soyutma sürəti ketonlar istifadə olunduğu hala nəzərən xeyli yüksək olur. Soyutma prosesində, xüsusən də asfaltsızlaşdırma rafinatının soyutma prosesində bərk karbohidrogenlərin qətranlarla birlikdə kristallaşması iri dendrit kristalların əmələ gəlməsinə səbəb olur ki, bu da filtirləmənin yüksək sürətini təmin edir – filtrin tam səthinə hesablanmaqla 600-dən 100 kq (m²saat)-a qədər.

Distillat xammalını parafinsizləşdirdikdə filtrləmə sürəti bərk karbohidrogenlərin xırda kristallik strukturlarının əmələ gəlməsi səbəbindən 10-15 dəfə azaldılır. Bu halda prosesin səmərəliliyini artırmaq üçün daha iri kristallar əmələ gəlməsinə səbəb olan aşqarlar əlavə olunur. Propanın yüksək həlletmə qabiliyyəti olduğundan onun xammala nisbəti yüksək olmayıb 0,8:1-dən 2:1 (həcm)-ə qədər olur. Eyni zamanda bərk karbohidrogenlərin propanda yüksək həll olması parafinsizləşdirmə zamanı kristallaşan komponentləri tam ayırmaq üçün aşağı soyuma temperaturu tələb edir. Başqa sözlə proses yüksək TED-də (15-20°C) gedir ki, bu da prosesin qüsurdur.

Asfaltsızlaşma məhsulunun propan ilə parafinsizləşdirilməsinin təxmini material balansı [% (kütlə) xammala nəzərən]:

Daxil olur

Xammal	100
Propan:	
duzlaşdırmaya	175
çöküntünün yuyulmasına	50
çöküntünün sıyıqlaşdırılması üçün	75

Cəmi:	400
Alınb	
Parafinsizləşdirilmiş yağın məhlulu:	
yağ	74
propan	211
Cəmi:	285
Petrolatum məhlulu.	
petrolatum	26
propan	89
Cəmi:	115
Ümumi:	400

12.2.4. Dixloretan-metilenxlorid məhlulunda parafinsizləşdirmə

Bu proses həlledicilərin birinci həriflərinə uyğun olaraq Di-Me adlanır və xarici ölkələrin zavodlarında həm distillat, həm də qalıq aşağı donma temperaturu yağların istehsalında istifadə olunur. Həlledici kimi bərk karbohidrogenlərin çökdürücüsü olan dixloretandan (50-70%) və yağın həlledicisi olan metilenxloriddən (50-30%) ibarət olan qarışıq istifadə olunur.

Rafinatların parafinsizləşdirilməsində belə həlledici istifadə edildikdə prosesi parafinsizləşdirilən yağın donma temperaturuna yaxın sonuncu soyutma və filtirləmə temperaturunda aparıla bilər ki, bu da soyuğa qənaətə imkan verir (TED o-dan mənfi 1°C-ə qədər). Xammalın həlledici ilə duzlaşdırılmasının ümumi nisbəti (1:3)-(1:5) (həcm) olur. Parafinsizləşdirmə ilə donma temperaturu mənfi 20°C olan yağ və tərkibində 2-6% (kütlə) yağ olan parafin almaq olur. Prosesin üstünlüklərindən biri odur ki, filtirləmə sürəti yüksəkdir. Belə ki, filtirləmə sürəti filtrin tam səthinə görə 200 kq/(m²·saat)-a

qədər olur. Həlledici partlayıcı qarışıqlar əmələ gətirmir və yanmayan maddədir və odur ki, qurğuda inert qaz sistemi olmur.

Bu prosesin çatışmazlığı həlledicilərin 130-140°C-də termiki davamsızlığıdır. Parçalanma məhsulları korroziya aqressivliyinə malik olur. Dixloretan-metilenxlorid məhlulunda parafinsizləşdirmə ketontoluol məhlulunda parafinsizləşdirmə aparılan qurğuda aparılır. Di-Me prosesinin aparılma şəraitləri müxtəlif yağlar üçün aşağıdakı kimidir:

	Sənaye	Maşın	Silindr
Qarışıqda həlledicilərin nisbəti; % (kütlə)	50:50	50:50	35:65
Xammala görə həlledici			
Məsrəfi, % (həcm)	300	380	600
Filtrləmə temperaturu, °C	-20	-20	-20

XIII. NEFT MƏHSULLARININ KARBAMİDLƏ PARAFİNSİZLƏŞDİRİLMƏ PROSESİ. KARBAMİD İLƏ PARAFİNSİZLƏŞDİRİLMƏ QURĞUSUNUN TEXNOLOJİ SXEMİNİN İZAHİ

1940-ildə Benqen müəyyən etmişdi ki, karbamid normal quruluşlu alifatik birləşmələrlə seçici qarşılıqlı təsirdə olur və kristallik birləşmələr əmələ gətirir.

Alifatik normal quruluşlu doymuş və doymamış karbohidrogenlər və onların çoxlu sayda törəmələri – spirtlər, aldehidlər, ketonlar, karbon-və dikarbon turşuları, sadə və mürəkkəb efirlər hallogenidlər, dihallogenidlər, aminlər, diaminlər, nitrillər, dinitrillər, tiospirtlər, tioefirlər karbamid ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq əmələ gətirdikləri kristallik birləşmələr adətən kompleks adlandırılırlar.

Adi şəraitlərdə (otaq temperaturunda, atmosfer təzyiqi) karbamid ilə molekulunda 6-dan çox karbon atomu olan n-alkanlar kompleks əmələ gətirir. 0°C temperaturda və yüksək təzyiqdə (3,5 və 17,5 kq/sm²) karbamid ilə həmçinin normal pentan da kompleks əmələ gətirir.

Molekulunda maksimum 50 karbon atomu olan normal alkanlar karbamid ilə kompleks əmələ gətirir.

Karbamid ilə kompleks əmələgəlmə prosesi dönər prosesdir. Karbamidin həlledicisini və ya ikinci komponentin həlledicisi əlavə edildikdə tarazlıq dissosiasiya tərəfə yönəlir. Bu, həm də temperatur artdıqda da baş verir.

C₅ - C₇ normal alkanlar zəif davamlılığa malik komplekslər

əmələ gətirirlər. Belə komplekslər otaq temperaturunda və ya daha aşağı temperaturda qismən dissosiasiya edir. Normal alkanların molekul kütlələri artdıqca onların komplekslərinin stabilliyi yüksəlir. C₁₆ və daha çox karbon atomlu n-alkanların komplekslərinin həlledicilər olmadığı şəraitdə parçalanma temperaturu 100°C-dən yuxarı olur və molekul kütləsi artdıqca karbamidin 132,7°C-ə bərabər olan ərimə temperaturuna yaxınlaşır:

Karbon atomlarının sayı	Parçalanma temperaturu, °C	Karbon atomlarının sayı	Parçalanma temperaturu, °C
C ₁₆	106,4-108,5	C ₂₄	122,3-124,2
C ₁₈	115,8-117,1	C ₂₈	125,6-128,6
C ₂₀	120,0-122,4	C ₃₀	129,5-131,3
C ₂₂	122,6-123,1	C ₃₂	130,0-131,9

Kompleksin əmələ gəlməsi ekzotermik prosesidir.

C₈ -dən C₅₀ -yə qədər olan normal alkanların karbamid ilə kompleksləri və onların çoxlu sayda törəmələri olan spirtlərin, bromidlərin, yağ turşularının, onların efirlərinin karbamid ilə kompleksləri oxşar kristallik quruluşlara malikdirlər ki, bunlarda təmiz karbamidin kristal quruluşundan kəskin fərqlənirlər.

Kompleks kristalların elementar nüvəsi heksaqonal simmetriyaya malikdir. Onda karbamid molekulları spiral kimi yerləşərək kanal əmələ gətirirlər ki, kanalın daxilində xətti birləşmələrin molekulları yerləşir. Kanalın effektiv diametri 4,9A° olur, n-alkanların zəncirinin köndələn ölçüləri 3,8-4,2 A° olur. Kanalların və n-alkan zəncirinin köndələn ölçülərinin uyğunluğu normal alkanlara və onların törəmələrinə karbamidin seçiciliyini

müəyyən edir. Zəncirin şaxələnməsi və ya tsiklik qruplar molekulun köndələn ölçülərini artırır ki, bu da molekulun kanala yerləşməsinə çətinləşdirir və ya imkansız edir.

Təmiz karbamidin kristalları tetraqonal simmetriyaya malikdir və hər hansı bir kanala və ya boşluğa malik olmayan sıx yığıma malikdir.

Həm karbamidin, həm də kompleksin kristallarında hər bir azot atomu karbamidin iki qonşu molekulunun oksigen atomları ilə hidrogen əlaqəsi ilə əlaqələnir. Bu halda karbamid kristallarından fərqli olaraq kompleks kristallarının hidrogen əlaqəsi yaratmaq və sıx yığılma imkanları daha yaxşıdır. Kompleksdə iki hidrogen əlaqəsindən biri qısdır: karbamid kristallarında qonşu molekulun azot və oksigen atomları arasındakı məsafə 2,99 və 3,04 Å, kompleksdə uyğun olaraq 2,93 və 3,03 Å olur. Bu, xeyli energetik effekt yaradır ki, bu da kompleksin stabilliyinin əmələ gəlməsini izah etmək üçün kifayətdir.

Karbamid sərbəst olaraq kanala malik heksaqonal formada kristallaşa bilmir. Bu formanı əmələ gəlməsi yalnız ikinci komponentin iştirakı ilə mümkündür.

13.1. Karbamidin aktivləşdiriciləri, həllediciləri və onların təsir mexanizmi

Karbamidin n-parafinlərlə komplekslərinin əmələ gəlməsi üçün baxılan sistemlərin termodinamikasını tələb etdiyi şəraitlərlə yanaşı kifayət qədər müəyyən şəraitlər də təmin olunmalıdır. Belə ki, tamamilə susuz karbamid qeyri müəyyən uzun müddət kompleksəmələgətirən maddə ilə təmasda olsa da heç bir çevril-

məyə məruz qalmaz. Sistemə karbamidin müəyyən miqdarda həlledicisinin əlavə olması intensiv kompleks əmələgəlməyə səbəb olur.

Hələ 1940-cı ildə müəyyən edilmişdir ki, karbamidin su, metanol kimi həlledicilərinin az miqdarı aktivator xassəsinə malikdir.

Sonralar bir çox tədqiqat işləri nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, qətranlar və digər qeyri-karbohidrogen birləşmələr kompleksəmələgəlməyə mane olur.

Aktivator kimi su, alifatik spirtlər, kiçik molekullu ketonlar, etilenqlikol, dietilefiri, kiçik molekullu karbon turşuları, dixloretan, fenol, anilin, n-heptan və s. istifadə olunmuşdur. Daha yüksək səmərəli aktivator metanol, yüksək səmərəlilikli etanol və asetonur. İzopropil spirti və metiletil keton ilə müxtəlif nəticələr alınmışdır. Bir sıra işlərlə müəyyən edilmişdir ki, üzvi aktivatorlara suyun əlavə olunması onların səmərəliliyini artırır. Su müəyyən həddə qədər əlavə oluna bilər, onun artıq miqdarda əlavə olunması mənfi nəticə verir. Neft məhsullarının karbamid ilə qarışığına aktivatorlar müəyyən optimal miqdarda əlavə oluna bilər. Onların az və ya ifrat miqdarda əlavə olunması parafinsizləşdirmənin nəticəsini pisləşdirir. Ə.M. Quliyev əməkdaşları ilə suraxanı seçmə neftinin yüngül yağ fraksiyalarının parafinsizləşdirilməsi zamanı aktivatorların aşağıdakı optimal miqdarlarını müəyyən etmişdir: metil spirti - 2%, etil spirti - 4%, izopropil spirti - 25%, aseton və metiletil keton - 50% (ilkin xammalda hesablamqla).

V.V.Usaçov əməkdaşları ilə birlikdə müəyyən etmişdir ki, metanol və etanol yalnız damcı-maye halında olduqda kompleks əmələ gəlməyə kömək edir. Parafinli məhlul ilə intensiv qarışdırılmaqla həmin spirtlərin iştirakı ilə molekulyar dispers

vəziyyətə gətirdikdə kompleks əmələ gəlmir. Çoxlu tədqiqatlar karbamidi həll olmuş halda kompleksəmələ gətirmə üçün istifadə etməklə aparılmışdır.

B.V. Klimenok əməkdaşları ilə birlikdə neft məhsullarının karbamidin su-etil spirti qarışığında məhlulu ilə parafinsizləşdirilməsini tədqiq etmişlər. Spirtin aşağı qatılıqlarında (30%-dən az) proses sulu məhlullarda olduğu kimi az və ya çox müddətli induksiya dövründən sonra başlayır. Spirtin qatılığı 4-7% olduqda induksiya müddəti minimum olur; etanolun qatılığı 20-25%-ə qədər olduqda induksiya müddəti artır və hətta saatlarla və ya sutkalarla ölçülür, qatılıq 25-30% olduqda isə ümumiyyətlə kompleksəmələ gəlmir. Etanolun qatılığı 30%-dən çox olduqda kompleks əmələgəlmə sürəti yenidən artır. 85%-li spirt ilə kompleks əmələgəlmə induksiya dövrü olmadan gedir.

Aktivatorların təsir mexanizminə aid müxtəlif fikirlər mövcuddur.

Simmerşid aktivator əlavə etmədən təmizlənmiş parafinlərin karbamid ilə kompleks əmələ gətirməsini, qətranlar əlavə etdikdə yalnız aktivator iştirakı ilə kompleksəmələ gəlməsini müəyyən etdikdən sonra belə fikirə gəlmişdir ki, aktivatorun rolu karbamid kristalları səhindən qeyri-karbohidrogen əlavələri kənarlaşdırmaqdan ibarətdir. Beləliklə, Simmerşidin hipotezinə görə yalnız qətranlı birləşmələr olmadıqda karbamidin parafin karbohidrogenləri ilə qarşılıqlı təsiri aktivatorsuz gedir. Onun fikrincə qətranlı birləşmələr karbamid kristalları üzərindən kənarlaşdırıldıqdan sonra karbohidrogenlərin molekulları karbamid kristallarına daxil olur və kanallarda yerləşir.

Patrilyak hesab edir ki, aktivatorun rolu karbamidin ayrı-ayrı

bloklarının (klasterlərinin) əmələ gəlməsinə şərait yaradaraq onları kompleks formasına keçirməkdən ibarətdir. Klasterlərin ölçüləri çox güman ki, konkret şəraitlərdən, hər şeydən əvvəl sistemin temperaturundan aslıdır.

N.F.Boqdanov və A.İ.Pereverzev hesab edir ki, aktivatorların əsas təsiri karbamidin n-parafinlərə homegen mühitdə qarşılıqlı təsirinə şərait yaratmaqdan ibarətdir. Bunun üçün həlledicilər və ya həlledicilər qarışığı istifadə olunur ki, onlar qarşılıqlı təsirdə olan hər iki komponenti həll edir.

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Neft Kimya Prosesləri İnstitutunda texnika elmləri doktorları Ə. İsmayılov və E.Ş.Abdullayev karbamid ilə parafinsizləşdirmə prosesinə aktivatorların təsiri sahəsində geniş tədqiqatlar aparmışlar. Onların fikirincə karbamidin təmizlənmiş parafin karbohidrogenləri ilə üçüncü komponent əlavə etmədən qarşılıqlı təsiri adsorbsiya olunmuş və aktivator rolunu oynayan karbamidin nəmlənməsi hesabına baş verir. Aktivatorun əlavə miqdarını əlavə edilməsi prosesi kəskin sürətləndirir. Aktivatorlar tamamilə olmadıqda qarşılıqlı təsir praktiki olaraq baş vermir. Aktivatorlar təkcə karbamid kristalları səthindən qeyri-karbohidrogen əlavələri kənarlaşdırmır, eyni zamanda kompleks əmələ gəlmə prosesinin özünə də aktiv təsir göstərir.

Neft Kimya Prosesləri İnstitutunda (NKPI) qətran maddələrin karbamid ilə parafinsizləşdirməyə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, həqiqətən də qətran maddələr karbamidin parafin karbohidrogenləri ilə qarşılıqlı təsirini ləngidir, kompleks əmələ gəlməyə mane olur. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, bu təsir su olmadıqda və su olduqda da mövcuddur, lakin su olduğu halda bu təsir zəifləyir.

13.2. Sənaye prosesinin texnoloji sxemi

13.2.1. Karbamid ilə parafinsizləşdirilmənin sənaye qurğusu

Karbamid ilə parafinsizləşdirmə prosesləri karbamidin aqreqat vəziyyətinə görə iki qrupa bölünür.

Birinci qrup proseslərdə karbamid məhlullarında, digər qrup proseslərdə bərk halda istifadə olunur.

Kristallik karbamid ilə neft məhsullarının parafinsizləşdirilməsinin bir neçə variantları məlumdur. Qroznı Elmi Tədqiqat İnstitutunda (Rusiya Federasiyası) bərk karbamid ilə parafinsizləşdirmə qurğusunun sxemi təklif olunmuşdur. Prosesin təyinatı aşağı temperaturda donan dizel yanacağı və yumşaq parafin almaqdır. Kompleksəmələgəlmənin aktivatoru kimi karbamidə hesablanmaqla 4-5% (kütlə) metanol istifadə olunur. Proses 25-35°C-də aparılır. Yuyulmuş kompleks benzində, 80-90°C-də, karbamid həll olmadan aparılır. Bu sonuncu xüsusiyyət prosesin üstün cəhəti hesab olunur. Çünki həlledicidən kompleksin parçalanması zamanı əmələ gələn karbamid yüksək aktivliyi ilə fərqlənir. Görünür belə karbamid əsasən nizamlı kristallik struktura keçməmiş klasterlərdən ibarətdir.

Lakin müəyyən müddətdən sonra tədricən qətranlaşma hesabına karbamidin aktivliyi azalır. Bu səbəbdən də qurğuda karbamidin az hissəsini yenidən kristallaşdırmaq yolu ilə regenerasiya qovşağı nəzərdə tutulmuşdur. Bu qurğunun istismarı zamanı prosesin müəllifləri bir neçə çətinliklər aşkar etmişlər. Bu çətinlik maye axınlarında kristallik fazanın böyük miqdarda olması ilə

əlaqədardır. Bu çətinlik suspenziyanın nəqli və parafinsizləşdirmə məhsulundan bərk fazanın yuyulması ilə əlaqədardır. Bundan başqa aydın oldu ki, istifadə olunan karbamid 1,0-1,5%-dən çox suya malik olmamalıdır, çünki, əks halda o, intensiv olaraq yapışır və kommunikasiyanı tutur. Bərk karbamid istifadə etməklə parafinsizləşdirmə proseslərinə Yaponiyada yaradılan “Nureks” prosesi də aiddir. Prosesin xammalı 140-400°C-də qaynayan neft məhsullarıdır ki, prosesdən əvvəl yüngül hidrotəmizləmədən keçirilir. Prosesdə əlavə təmizləmədən sonra tərkibində 98% (kütlə) n-alkanlar və aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 0,1% (kütlə) olan maye parafinlər alınır. Aktivləşdirici kimi metanol istifadə olunur. Durulaşdırıcı və həlledici kimi aromatik həlledici - toluol istifadə olunur. Kompleksin suspenziyası filtrlər üzərində bərk və maye fazaya ayrılır. Kompleks onu normal karbohidrogenlər və həlledici qarışığı ilə birlikdə 100°C-ə yaxın temperatura qədər qızdırmaqla parçalanır.

Prosesdə boru kəmərlərinin tutulmasının qarşısını almaq üçün suspenziyalarda karbamidin qatılığının 30% (kütlə)-yə yaxın saxlanması nəzərdə tutulur.

Prosesin qüsuru mürəkkəb və bahalı filtrlərin istifadə olunmasıdır.

1950-ci ildə “Sonneborn sans” firması ağ tibbi yağı parafinsizləşdirmək üçün kristallik karbamid ilə fasiləli işləyən qurğu tikilmişdir. Qurğunun məhsuldarlığı 25 t/sutka olmuşdur. Parafinsizləşdirmə 1-2% metanol əlavə etməklə aparılır. Karbamid karbohidrogen mühitində qızdırılmaqla regenerasiya olunur. Ayrılma filtr üzərində aparılır.

AMEA-nın Neft Kimya Prosesləri İnstitutunda neft fraksiyalarının kristallik karbamid ilə vakuum-filtr istifadə etməklə fasiləsiz

parafinsizləşdirmə prosesi işlənmişdir. Prosesin mahiyyəti aşağıdakı kimidir: ilkin yanacaq aktivator kimi metil-, etil- və ya izopropil spirti istifadə etməklə kristallik karbamid ilə əlaqələndirilir və soyuducudan keçməklə dövr edir ki, kompleksməhləgəlmənin istiliyi kənarlaşdırılsın. Kompleks parafinsizləşdirilmiş yanacaqdan fasiləsiz işləyən filtr üzərində benzin fraksiyası ilə yumaqla ayrılır. Filtratın bir hissəsi reaksiya blokuna qaytarılır ki, reaksiya qarışığı durulaşdırılsın və onun axıcılığı yüksəlsin.

Kompleks benzin fraksiyası mühitində və ya dövr edən parafinlər məhlulunda qızdırmaqla parçalanır. Regenerasiya olunan karbamid filtr üzərində benzin fraksiyası ilə yumaqla benzin məhlulundan ayrılır və parafinsizləşdirməyə qaytarılır. Benzin fraksiyası parafinsizləşdirilmiş yanacaqdan və parafinlərdən aktivatorlarla birlikdə qovulur və yenidən prosesdə istifadə olunur. Sxem pilot qurğusunda yoxlanılmışdır.

Prosesin qurğularından biri daima boru kəmərlərinin tutulması təhlükəsinin olmasıdır. Buna səbəb karbamidin və kompleksin karbohidrogen mühitində sürətlə çökməsi, həmçinin karbamidin aktivliyinin tədricən itməsidir.

1958-ci ildə Rusiya Federasiyasının Yaroslavl şəhərində yağ fraksiyalarının kristallik karbamid ilə parafinsizləşdirilməsi üçün gücü 2-4 t/saat olan fasiləsiz işləyən qurğu tikilmişdir. Kompleksməhləgəlmə 1-2% etilspiritinin rektifikat iştirakı ilə aparılır. Kompleks filtr üzərində ayrılır, sonra bir başa filtr üzərində qaynar su ilə parçalanır. Parafinlər ayrıldıqdan sonra karbamidin suda məhlulu vakuumda buxarlandırmaqla qatılaşdırılır, karbamid ondan kristallaşdırma ilə ayrılır və isti hava axını ilə qurudulur. Kristallik karbamidin regenerasiyası fasiləli fəaliyyət göstərən sistemdə aparılır.

Karbamid məhlul halında istifadə olunmaqla parafinsizləşdirmə prosesləri haqqında məlumat aşağıda verilir. Ufa Neft İnstitutunda B.V.Klimenkonun rəhbərliyi ilə proses işlənmişdir ki, bu prosesdə karbamid su-karbamid suspenziyası şəklində istifadə olunur. Proses onunla maraqlıdır ki, kompleks əmələgəlmə zonasında temperaturun mümkün olan dəyişməsindən asılı olmayaraq karbamid məhlulunun stabil doymuşluğu təmin olunur, uyğun olaraq karbamid daima termodinamiki aktiv vəziyyətdə olur. Proses məhsuldarlığı 12 l/saat olan xammala nəzərən təcrübə qurğusunda yoxlanılmışdır.

Xammal tərkibində 74% karbamid olan su-karbamid **pulpası** ilə intensiv qarışdırılır. Kontakt müddəti 3 dəqiqədir, qarışığın reaktorun çıxışında temperaturu 30-38°C olur. Kompleks iri olmayan şariklər (kürəciklər) şəklində olur və özündə karbamidin suda məhlulunu da saxlayır. Parafinsizləşdirilmiş dizel yanacağı xarici fazanı təşkil edir. Kompleks 80°C-ə qədər qızdırılmaqla parçalanır. Əmələ gələn emulsiya qarışdırıcı ilə yavaş-yavaş qarışdırılmaqla çökdürücüdə təbəqələşir. Karbamid məhlulu parafinlərdən ayrılır və kristallaşdırıcıda soyudulur (qasıyıcı qarışdırıcı ilə təmin olunmuşdur). əmələ gələn pulpa yenidən reaktora qaytarılır. Kompleksin yuyulması üçün benzinin məsrəfi və alınan parafinin təmizliyi haqqında məlumat verilmir. Lakin dizel yanacağından ayrılan parafinlərin xüsusi çəkisi (0,801) və kükürdün miqdarı (0,366) xeyli miqdarda əlavələrin olduğunu göstərir.

Karbamidin təkrar istifadəsi zamanı parafinsizləşdirmə effekti kompleksəmələgəlmə inhibitorunun toplanması səbəbindən azalır.

Almaniyanın “Edeleanu” firması karbamid məhlulu ilə metilen xlorid iştirakı ilə neft məhsullarının parafinsizləşdirmə

prosesini işləmişdir. Proses yay və qış dizel yanacaqlarını, maye parafinləri və aşağı özüllüklü yağların alınması üçün nəzərdə tutulmuşdur.

Parafinsizləşdirmə dizel yanacağı: karbamid məhlulu: metilen xlorid aşağıdakı kütlə nisbətlərində götürülməklə aparılır: 1,0:1,5-1,9:6,0-6,5.

Su məhlulunda karbamidin doyma temperaturu 70°C-dir. Xammalın həlledicisi və kompleksməgəlmənin aktivləşdiricisi kimi metilen xlorid istifadə olunur. Kompleksməgəlmənin tələb olunan temperaturu (20-40°C) metilen xloridin buxarlandırılması yolu ilə tənzimlənir.

Kompleksin dizel yanacağında suspenziyası, karbamidin suda məhlulu və metilen xlorid "Fest" konstruksiyalı filtrlər üzərində təzyiq altında bərk və maye fazaya ayrılır. Maye parafinin təmizliyi kompleksi ikipilləli əks axınla metilen xlorid ilə yumaqla həmçinin dənələrin dezinteqratorda xırdalayaraq metilen xlorid ilə əlaqələndirməklə əldə olunur. Kompleksin suspenziyasının yaxşı filtrlənməsi kompleksin xüsusi dənəvərləşdirilməsi ilə əldə olunur. Dənəvərləşdirmə zamanı ciddi oval formalı, ölçüləri 0,5-0,8 mm olan dənələr alınır. Kompleks əlavə həcmdə su əlavə etməklə (85°C-də karbamidi həll edir) parçalanır.

Proses üçün təzə xammal tələb olunur, odur ki, xammal tutumlarda 3 sutkadan artıq saxlamaq olmaz. Karbamidin aktivliyi onu odun kömüründən **perekolyasiya** etməklə bərpa olunur. Xammal kimi hidrotəmizlənmiş C₁₅-dən C₃₀-a qədər n-alkanlara malik neft fraksiyaları götürülür. Aşağıdakı məhsullar alınır: qış növü dizel yanacaqları, transformator yağı tipində aşağı özüllüklü yağlar (donma temperaturu mənfi 45°C), 97%-ə qədər n-alkanlara

0,3%-ə qədər izoparafinlərə və 0,5-1,5% aromatik karbohidrogenlərə malik maye parafinlər alınır.

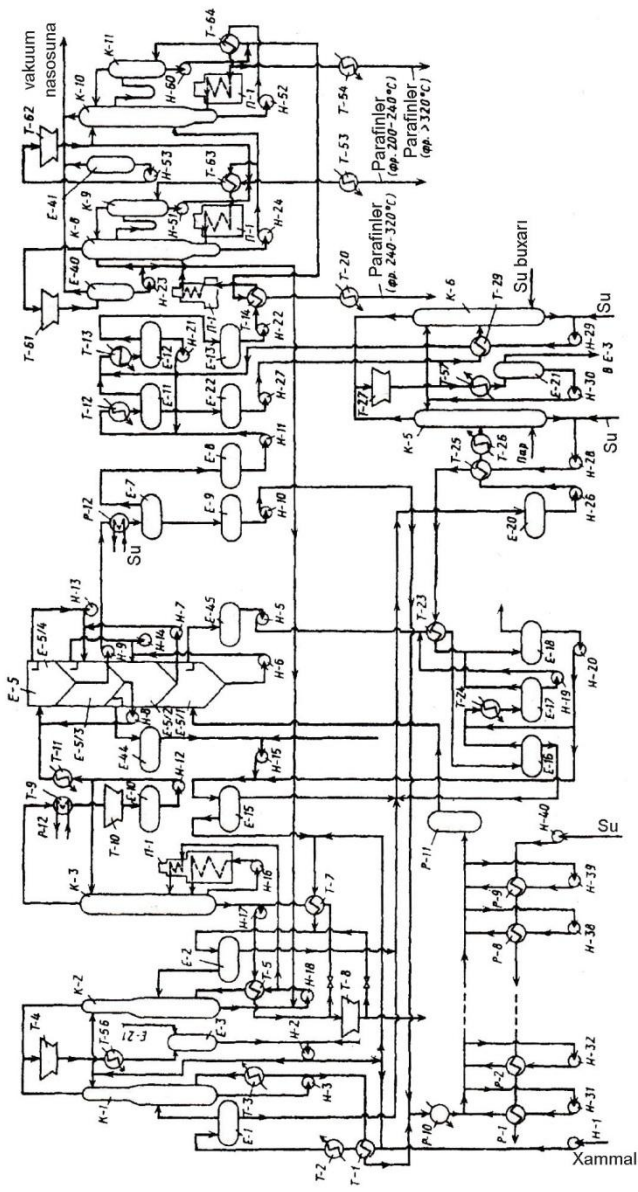
Prosesin qüsurlarına hətta kompleksin yuyulması üçün olduqca çox miqdarda həlledici istifadə edildikdə də n-parafinlərin aşağı təmizlikdə alınması, karbamidin suda məhlulunun aktivliyinin itməsi və zəhərli metilen xloridin istifadə olunmasıdır.

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda (NKPI) yanacaqların və az özüllüklü yağların karbamidin sulu-izopropil spirti məhlulu ilə parafinsizləşdirmə prosesi işlənmişdir. Fazalar qravitasiya ilə ayrılır. Bu proseslə işləyən və hər birinin xammala görə istehsal gücü 0,5 milyon ton/il olan 6 sənaye qurğusu yaradılıb (qurğu 64-1 və 64-2M).

64-1 qurğusunun istismarının gedişində və təcrübələr nəzərə alınmaqla modifikasiya olunmuş 64-2M layihələndirilib. 64-2M qurğusunun texnoloji sxemi əsasən 64-1 qurğusunun sxemindən fərqlənir. 64-2M qurğusunun layihəsi iki variantda hazırlanıb: geniş parafin fraksiyası almaqla və əmtəlik dar fraksiyalı parafinləri ayırmaqla.

13.2.2. İzopropil spirti –su qarışığında karbamid məhlulu ilə dizel yanacaqlarının parafinsizləşdirilməsi qurğusunun (64-2M) texnoloji sxemi

64-2M qurğusunun (parafinləri fraksiyaşdırma bloku olan) texnoloji sxemi şəkil 13.1-də verilir.



Şəkil 13.1. Parafini fraksiyalaşdırma bloku 64-2M qurğusunun texnoloji sxemi:

K-1, K-2 – uyğun olaraq xammalı və yuma fraksiyasını izopropil spirti ilə doydurmaq və qatılaşıdırma kalonları; K-3 – yuma fraksiyasının qovulma (regenerasiya) kalonu; K-5, K-6 – parafinsizləşdirmə məhsulunun və parafinin (uyğun olaraq) yuyulmasının suda məhlullarından izopropil spirtinin regenerasiya kalonları; K-7, K-8, K-10 – parafinlərin fraksiyalara ayrılması üçün vakuum kalonları; K-9, K-11 – buxarlandırma kalonları; П-1 – çox kameralı soba; P-1 – P-9 – kompleksmələ-gəlmə reaktorları; P-10 – reaksiya qarışığının reaktor soyuducusu; P-11 – reaktor-qarışdırıcı; P-12 – kompleksin parçalanma reaktoru; E-1, E-2, E-7, E-11, E-15 - E-18 – çökdürücülər (doldurucular); E-3, E-9, E-10, E-13, E-20, E-21, E-23, E-40, E-41 – tutumlar; E-5 çökdürücü tutum; E-8, E-44, E-45 – aralıq tutumlar; T-1, T-5, T-7, T-9, T-14, T-23, T-25, T-29, T-63, T-64 – istilikdəyişdiricilər; T-2, T-3, T-26 – buxar ilə qızdırıcılar; T-4, T-8, T-10, T-27, T-61, T-62 – hava soyuducuları; T-11, T-13, T-20, T-24, T-53, T-56, T-57 – su soyuducuları; H – nasoslar.

Karbamid məhsulunda izopropil spirtinin qatılığını saxlamaq üçün ilkin xammal əvvəlcədən izopropil spirti ilə doydurulur. Xammalın doydurulması onu izopropil spirti ilə qarışdırmaqla (qatılığı 80-82% olan) həyata keçirilir. Spirt E-3 tutumundan H-2-yə verilir. Qarışıq T-1 istilikdəyişdiricisində, buxar qızdırıcısında (T-2) qızdırılır və 80-90°C temperatur ilə E-1 durulducuya verilir. Burada izopropil spirti ilə doymuş, xammal və izopropil spirtinin suda zəif məhlulunun ayrılması prosesi baş verir. E-1 ayırıcının aşağısından zəif qatılıqlı izopropil spirti E-20 tutumuna göndərilir. Xammal-1-in yuxarisından K-1 kalonuna daxil olur və burada su azeotrop qarışıq halında qovulur və xammalda izopropil spirtinin qatılığı artır. Kalonun aşağısından qatı izopropil spirti ilə doymuş xammal H-3 nasosu ilə reaktor blokuna verilir. Izopropil spirti – su azeotrop qarışığı kalonun yuxarisından çıxaraq hava soyuducusundan (T-4) keçir, sonra T-56 su soyuducusundan keçərək E-3 tutumuna yığılır. K-1 kalonunun E-3 tutumundakı izopropil spirti ilə suvarılır. K-1

kalonunun aşağısında xammalın 100-110°C-ə qədər qızdırılması. T-3 buxarqızdırıcısında həyata keçirilir. Məqsəd azerotrop qarışığın qovulmasıdır.

Parafinlərin karbamid ilə kompleks əmələ gətirməsi reaksiya qarışığını soyutmaqla və qarışdırmaqla pilləli həyata keçirilir. İzopropil spirti ilə doymuş xammal karbamidin dövr edən, H-10 nasosu ilə E-9 tutumundan verilən məhlulu ilə qarışdırılır. Qarışıq reaktor-soyuducuya (P-10) daxil olur, burada su ilə karbamidin kristallaşma temperaturuna qədər (55°C-qədər) soyudulur.

Soyudulmuş reaksiya qarışığı kollektora daxil olur və orada yenə də soyudulur, birinci pillə soyutma və kompleksəmələgəlmə reaktor soyuducusundan (P-1) dövr edən kompleks ilə qarışır. Sonra kollektorda hərəkət edərək reaksiya qarışığı sonrakı soyutma və kompleks əmələgəlmə pillələrindən (P-2-dən P-9-a qədər) keçir. Qarışıq uyğun olaraq H-31-H-39 nasosları vasitəsilə verilir. İkinci reaksiya qarışığının və reaktordan keçməklə dövr edən qarışığın nisbəti 1:1 olur, bu halda tələb olunan soyutma, qarışdırma, kontakt müddəti və reaksiya qarışığının kollektorda hərəkətinin ardıcılığı təmin olunur. Soyutma üçün reaktorin köynəyinə su verilir. Kontakt müddətini artırmaq və reaksiya məhsullarını tərkibcə yaxınlaşdırmaq üçün reaktor-qarışdırıcı P-11 nəzərdə tutulmuşdur. Kompleksin ayrılması və yuyulması 4 seksiyalı E-5 tutum-çökdürücüdə aparılır. Reaksiya qarışığı reaktorlardan sonrakı kollektordan birinci seksiyaya (E-5/1) daxil olur. Burada parafinsizləşdirilmiş xammal kompleksin suspenziyasından və karbamid məhlulundan ayrılır. Parafinsiz-ləşmiş xammal (yuxarı təbəqə) aralıq tutuma (E-45) axır, kompleks və karbamid məhlulu (aşağı təbəqə) nasos H-6 ilə çökdürücünün üçüncü seksiyasından H-

14 nasosu ilə verilən kompleks yuma fraksiyası ilə qarışdırmağa göndərilir. Qarışıq çökdürücünün ikinci seksiyasına göndərilir. İkinci seksiyanın yuxarı təbəqəsi – yuyulmanın həll olan məhsulları ilə birlikdə yuyulma fraksiyası aralıq E-44 tutumuna daxil olur, aşağı təbəqə (kompleks və karbamid məhlulu) H-7 nasosu ilə yuma fraksiyası ilə qarışdırılmağa və sonra çökdürücünün üçüncü seksiyasına göndərilir. Çökdürücünün dördüncü seksiyasından yuma fraksiyası kompleks yuma üçün H-13 nasosu ilə verilir. Çökdürücünün üçüncü seksiyasından yuxarı təbəqə ikinci seksiyaya verilir, aşağı təbəqə isə H-8 nasosu ilə E-10 tutumundan olan regenerasiya olunmuş yuma fraksiyası ilə qarışdırılmağa göndərilir. Qarışıq çökdürücünün dördüncü seksiyasına göndərilir və ondan yuma fraksiyası (yuxarı təbəqə) üçüncü seksiyaya verilir, yuyulmuş kompleks isə seksiyanın aşağısından parçalanmaya göndərilir.

Kompleksin parçalanması və parafinlərin ayrılması onun qızdırılması və çökdürülməsi yolu ilə həyata keçirilir. Yuyulmuş kompleks E-5/4-ün aşağısından H-9 nasosu ilə dövr edən qaynar su ilə (temperaturu 85°C) qızdırılan P-12 reaktorundan keçməklə parçalanma məhsulları ayrılmaq üçün E-7 çökdürücüsünə daxil olur və orada çökdürücünün yuxarıdan parafin aralıq E-8 tutumuna axır. Aşağı təbəqə - karbamid məhlulu karbamidin dövr edən məhlulu üçün nəzərdə tutulan E-9-a keçirilir.

Parafinsizləşdirilmə məhsullarının cəlb olunmuş karbamiddən və izopropil spirtindən yuyulması su ilə 60-70°C-də aparılır. **Denormalizat** üç pillədə yuyulur. E-45 tutumundan denormalizat H-5 nasosu ilə götürülür, H-19 nasosu ilə verilən su ilə qarışdırılır (E-17 çökdürücüsündən götürülür). Qarışıq T-23 istilik dəyişdiricisində 60°C-ə qədər qızdırılır və birinci yuma pilləsinin çökdürücüsü olan

E-16-ya daxil olur. Çökdürücünün yuxarisından denormalizat yuyulmanın ikinci pilləsinə yuma suyu isə aşağı qatılıqlı izopropil spirti məhlulu üçün olan E-20 tutumuna göndərilir. Yumanın ikinci pilləsindən əvvəl H-20 nasosu ilə E-18 çökdürücüsündən verilən yuma suyu ilə qarışdırılır. Qarışıq T-24 soyuducusundan keçir və 60°C temperatur ilə E-17 çökdürücüsünə daxil olur. E-17 çökdürücüsünün aşağısından yuma suyu yumanın birinci pilləsinə verilir, yuxarıdan isə deparafinat izopropil spirtinin regenerasiyası rolunu K-5-dən H-28 nasosu ilə ikinci pilləyə vurulur, izopropil spirtindən və karbamiddən yuyulmuş deparafinat qurğudan kənarlaşdırılır.

Parafinlərin yuyulması iki pillədə aparılır. Parafin H-11 nasosu ilə E-8 tutumundangötürülür və E-12 çökdürücüsündən H-21 nasosu ilə verilən su ilə qarışdırılır. Qarışıq T-12 soyuducusundan keçir və 60°C temperaturda yumanın birinci pilləsinin çökdürücüsünə daxil olur. Çökdürücünün yuxarisından parafinlər yumanın ikinci pilləsinə daxil olur, yuma suyu isə aşağı qatılıqlı izopropil spirti tutumu olan E-22-yə göndərilir. Yumanın ikinci pilləsindən əvvəl parafinlər K-6 kalonundan H-29 nasosu ilə verilən yuma suyu ilə qarışdırılır, yumanın ikinci pilləsinin E-12 çökdürücüsünə daxil olur. Ondan su H-21 nasosu ilə yumanın birinci pilləsinə verilir izopropil spirtindən və karbamiddən yuyulmuş parafinlər isə E-13 tutumuna, sonra isə fraksiyalaşdırılmağa göndərilir.

Parafinlərin fraksiyalaşdırılması K-8 və K-10 vakuum kalonlarında həyata keçirilir. Burada qaynama temperaturu 200°C-ə qədər olan qalıq yuma fraksiyası ilə yüngül parafin fraksiyaları və 200-240°C, 240-320°C və 320°-dən yuxarı əmtəlik fraksiyalar ayrılır. E-13 tutumundan parafinlər H-22 nasosu ilə T-14 istilikdəyişdiricidən və P-1 sobasının konvektiv ilanvari borusundan keçməklə

210°C qızdırılaraq ilə K-8 kalonuna göndərilir.

Kalonun iş rejimi:

Temperatur,°C	
yuxarı	85
aşağı	210
Təzyiq (qalıq), kPa	5

Kalona istilik H-24 nasosu ilə T-63 istilik dəyişdiricisindən və P-1 sobasının radiant kamerasından keçməklə dövr edən məhsulun “isti axını” hesabına verilir. Kalonun yuxarisından qaynama temperaturu <200°C olan parafinlərin yüngül fraksiyasının buxarları, həmçinin parafində qalmış yuma fraksiyasının qalığını buxarları T-61 hava soyuducusuna daxil olur və oradan kondensat E-40 tutumuna daxil olur. Qaynama temperaturu <200°C olan parafinlər fraksiyasının bir hissəsi H-23 nasosu ilə kalonun suvarılmasına verilir, qalan hissəsi isə K-3 kalonuna göndərilir. E-40 tutumunun yuxarisından buxar və qazlar buxar ejetor vakuum nasosu ilə sorulur. K-8 kalonundan yan qovulma fraksiyası olan və qaynama temperaturu 200-240°C olan fraksiya K-9 buxarla qızdırma kalonuna göndərilir. Buxarlar K-9 kalonunun yuxarisından K-8 kalonuna qaytarılır. K-9 kalonunun aşağısında lazımi temperaturu saxlamaq üçün kalonun aşağısındakı məhsul H-51 nasosu vasitəsilə T-63 istilidəyişdiricisindən keçməklə (K-8 kalonunun aşağısından “qaynar axın”ın) istiliyi hesabına qızır, dövr edir. Parafinlər fraksiyasının artıq miqdarı T-53 soyuducusundan keçməklə qurğudan kənarlaşdırılır. K-8 kalonunun aşağısından parafinlər H-24 nasosu ilə K-10 kalonuna sorulur. K-10 kalonunda işçi şəraiti:

Temperatur, °C	
yuxarı	140
aşağı	25 0
Təzyiq (qalıq), kPa	5

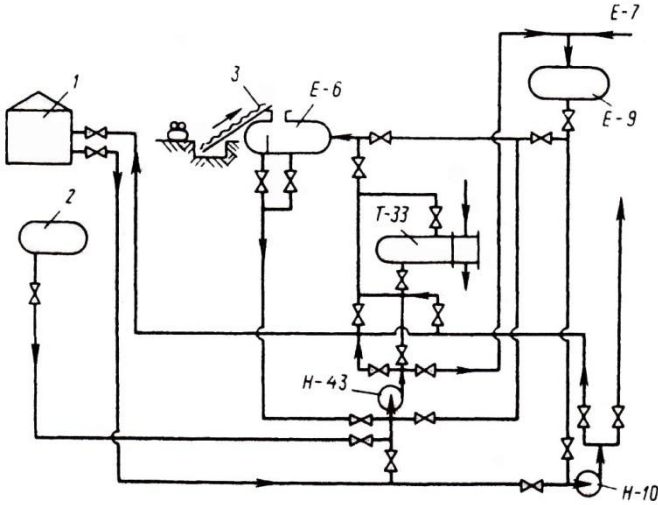
Kalonun yuxarisından izopropil spirtinin və yuma fraksiyasının buxarları T-9 istilikdəyişdiricidən keçir və istiliyini dövr edən suya verir, sonra T-10 hava soyuducusundan keçir və kondensat E-10 tutumuna yığılır. E-10 tutumundan H-12 nasosu ilə verilən məhsulla kalonun suvarılması nəzərdə tutulur. Lazımı istilik kalona P-1 sobasının radiant ilanvari borusundan H-16 nasosu ilə dövr edən “qaynar axın” ilə həyata keçirilir.

K-3 kalonunun aşağısından aralıq fraksiya H-17 nasosu ilə T-5 istilikdəyişdiricisindən və T-8 hava soyuducusundan keçməklə sorulur və sonra qurğudan tutuma vurulur. Aralıq fraksiyasının bir hissəsi T-5 soyuducusundan sonra T-7 istilikdəyişdiricisindən keçməklə axını qızdırmaq üçün E-2 çökdürücüsünə göndərilir və sonra yenidən K-3 kalonuna qaytarılır. Belə bir imkan nəzərdə tutulmuşdur ki, aralıq fraksiya E-2-yə qayıtsın ki, izopropil spirti ilə doyduzulsun. Məqsəd yüksək qatılıqlı izopropil spirtini qovmaq və beləliklə də karbamid məhlulunda izopropil spirtinin lazımı qatılığını saxlamaqdır. Sistemi doldurmaq və itmiş miqdarı bərpa etmək üçün təzə aralıq fraksiya H-15 nasosuna verilir və sistemə daxil edilir.

Sulu məhlullardan izopropil spirtinin regenerasiyası iki kalondan ayrı-ayrılıqda aparılır. Bu ona görə edilir ki, parafinləri su ilə yuyarkən parafinlər digər karbohidrogenlərlə çirklənməsinin E-20 tutumuna denormalizatın və yuma fraksiyasının yuyulmasında

ayrılan su və xammalın və yuma fraksiyasının dayandırılması çökdürücülərindən aşağı qatılıqlı izopropil spirti toplanır. Bu qarışıq H-26 nasosu ilə T-25 istilikdəyişdiricisindən və T-26 buxar qızdırıcısından keçməklə K-5 kalonuna verilir. Su buxarı verilməklə kalonun aşağısında 100-105°C səviyyəsində saxlanılır. K-5 kalonunun yuxarisından izopropil spirtinin buxarları (azeotrop qarışıq) kənarlaşdırılır ki, o da T-27 hava soyuducusunda və T-57 su soyuducusunda kondensləşir və kondensat E-21 tutumuna yığılır. İzopropil spirtinin bir hissəsi H-30 nasosunun köməyi ilə suvarma kimi kalona qaytarılır, balans izafi miqdarı isə E-3 tutumuna axır. K-5 kalonunun aşağısından su H-28 nasosunun köməyi ilə T-25 və T-23 istilikdəyişdiricisindən keçməklə deparafinatı yumaq üçün E-18 tutumuna vurulur. E-22 tutumundan parafinlərin yuma suyu H-27 nasosu ilə K-6 kalonundan sorulan qaynar su ilə qızdırılan T-29 istilikdəyişdiricisindən keçməklə K-6 kalonuna verilir. Bu kalonun istilik balansına ona su buxarı verilməklə saxlanılır. K-6 kalonunun yuxarisından izopropil spirtinin su ilə azeotrop qarışığının buxarları K-5 kalonunun buxarları ilə birlikdə kondensləşmə üçün T-27 və T-57 soyuducularına göndərilir. K-6 kalonunun yuxarisına izopropil spirti H-30 nasosu ilə E-21 tutumundan verilir. K-6 kalonunun aşağısından su H-29 nasosunun köməyi ilə götürülür və parafinlərin yuyulması üçün E-12 tutumuna verilir. Sistemi doldurmaq və suyun dəyişdirilməsi üçün zavod qovşağından H-28 və H-29 nasosları ilə su daxil edilməsi nəzərdə tutulmuşdur.

Karbamid məhlulunun hazırlanması və saxlanması xüsusi qovşaqda (şəkil 13.2) həyata keçirilir.

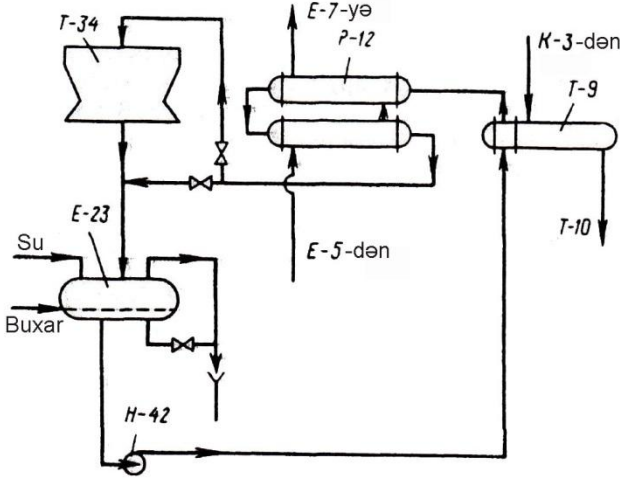


Şəkil 13.2. Karbamin məhlulunun hazırlanması sxemi:

E-6, E-9 – tutumlar; T-33 – buxar qızdırıcısı; H-10, H-43 – nasoslar; 1 – karbamid məhlulu tutumu; 2 – izopropil spirti; 3 –transportyor (nəqliçisi).

E-6 tutumuna yükləyici transportyorun (3) köməyi ilə karbamid verilir, H-43 nasosu ilə izopropil spirti vurulur. Elə bu nasos ilə E-6 tutumundan izopropil spirtinin T-33 buxarqızdırıcısından keçməklə dövr etdirilməsi nəzərdə tutulur. E-6 tutumundan karbamid məhlulu qurğuya (E-9 tutumuna) və ya karbamid məhlulu çəninə vurulur. Çəndə karbamid məhlulunun H-10 nasosu ilə T-33 buxarqızdırıcısından keçməklə qızdırılması nəzərdə tutulur. H-43 və H-10 nasosları ilə birləşdirilmiş boru kəmərlərinin sxemi karbamid məhlulunu qurğunun təmir müddətində sistemdən sorub çıxarmağa imkan verir.

Qurğuda K-3kalonunun yuma fraksiyasının istiliyinin itməməsi üçün (şəkil 13.1) onun P-12-də kompleksin parçalanması üçün istifadəsi nəzərdə tutulmuşdur (şəkil 13.3).



Şəkil 13.3. Kompleksin qızdırılma və parçalanma sxemi:

E-23-qaynar su tutumu; T-34- hava soyuducusu; P-12-kompleksin parçalanma reaktoru;T-9 dövr edən suyun qızdırılma istilikdəyişdiricisi;H-42-qaynar su nasosu.

Su E-23 tutumundan T-9 istilikdəyişdiricisindən keçməklə P-12 reaktoruna göndərilir. Məhsullar qarışığının qızdırılma istiliyi P-12 reaktorundan sonra qaynar suyun bir hissəsinin T-9, istilikdəyişdiricisindən sonra T-34 hava soyuducusundan keçməklə E-23-ə verilməsi ilə tənzimlənir. Qurğunun işə salınması dövründə su buxarının E-23 tutumuna **matoçnikdən** keçməklə verilməsi nəzərdə tutulur.

Qurğunun texnoloji sxemində həmçinin aparatların iki nəfəsalma sistemi (atmosfer təzyiqində işləyən) və aparatların iki drenaj qoyma sistemi nəzərdə tutulmuşdur. Karbamid və izopropil spirti saxlayan aparatlar (E-5, E-8, E-9, E-20, E-22, E-6, E-44, E-45 və s.) “nəfəsalma” boruları ilə, qatı izopropil spirti məhlulu olan tutumlar skruberli (K-7B) “nəfəsalma boru” kəmərləri ilə təmin

olunmuşdur. (E-7a və E-7b, həmçinin E-25 və E-42 drenaj tutumları sxemdə göstərilməyib). Skrubber su ilə suvarılır. Skrubberin aşağısından su E-20 tutumuna göndərilir, kondensləşmiş su buxarları atmosfere atılır.

Karbamidə malik məhsulların drenajlaşdırılması dərinləşdirilmiş, E-42 tutumunda digər məhsulların, o cümlədən E-5 “nəfəsalma” xəttindən olan məhsulların drenajlaşması dərinləşdirilmiş E-25 tutumunda nəzərdə tutulmuşdur. Toplanmış məhsul E-42 tutumundan reaktor blokuna, E-25 tutumundan isə K-3 kalonuna vurulur.

Qurğuda çoxkamaralı vertikal, silindrik P-1 sobası nəzərdə tutulmuşdur. Radiant hissə dörd bölməyə ayrılmışdır. İki bölmədə regenerasiya olunan yuma fraksiyası, digər iki bölmədə K-8 və K-10 kalonlarının aşağısından dövr edən məhsulların axını qızdırılır. Sobanın konveksiya hissəsində K-3 və K-8 kalonlarını doldurmaq üçün nəzərdə tutulmuş məhsulları qızdırmaq məqsədi ilə ilanvari boru yerləşdirilmişdir.

Qurğuda iki qoruyucu sistem nəzərdə tutulur. K-1, K-2, K-5, K-6 və E-10 aparatlarından temperaturu 100°C-ə qədər olan məhsullar kollektor ilə K7a skrubberinə göndərilir, E-1, E-2, E-11, E-12, E-15, E-16 və E-18 aparatlarından isə E-22 tutumuna qoruyucu klapanalardan E-7 çökdürücüsünə və E-9 tutumuna verilir.

13.2.3. Karbamidin izopril spirtində məhlulu ilə dizel distillatının parafinsizləşdirilməsi prosesinin yeni modifikasiyası

64-2M tipli mövcud sənaye qurğularında tərkibində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 0,5% (kütlə)-yə qədər olan n-parafinlər

almaq üçün yuma fraksiyasının qalığı ilə birlikdə parafinlərin baş fraksiyasının da (q.b.-dan 240-260°C-ə qədər) qovulması nəticəsində parafinlərin yüngül hissəsinin itməsi hesabına potensialdan çıxım 65-70% (kütlə)-dən çox olmur.

Prosesin yeni modifikasiyasının yaradılmasının əsas məqsədi aşağıdakılardır:

- n-alkanların miqdarı parafində 99% (kütlə)-dən az olmayaraq, aromatik karbohidrogenlərin miqdarı 0,01% (kütlə)-yə qədər olmaqla maksimum təmizlikli n-parafinlərin potensialdan maksimum çıxımını təmin etmək;

- aralıq fraksiyanı azaltmaq (bu itkiyə gedən yüngül parafinin və qalıq yuma fraksiyasından ibarətdir);

- parafinsizləşdirilmiş məhsulun çıxımının artırılması.

Karbamidin izopropil spirtində məhlulu ilə yanacağı parafinsizləşdirilməsi prosesinin bir başa özündə yüksək təmizliyə malik parafin almaq üçün yeni üsul işlənib hazırlanmışdır. Bu üsul ondan ibarətdir ki, sintetik yağ turşuları sənayesi üçün nəzərdə tutulan parafin almaq üçün üç pilləli, zülal vitamin konsentratı sənayesi üçün isə parafin almaq üçün kompleksdə dörd pilləli yuma aparılır. Yuma spirt ilə doymamış benzin fraksiyası ilə aparılır (benzinin qaynama temperaturu 100-125°C həddində olur. Yuma kompleksməhləmənin son temperaturunda aparılır); bu zaman hər yuma pilləsində ilkin xammala nəzərən 50% kütlə benzin istifadə olunur. Son pillə alınan ekstrakt məhlulu çökdürməyə qədər reaksiya qarışığına verilir ki, parafinsizləşdirilmiş dizel yanacağı kompleksin suspenziyasından tam ayrılınsın. Parafinə qarışmış benzin fraksiyası parafinin başlanğıc qaynama temperaturuna qədər qovulur.

Kompleks suspenziyasının karbohidrogen həlledici ilə dörd pilləli yuyulması dizel yanacağından tərkibində 0,01%-ə qədər aromatik karbohidrogenlər olan parafinlər almağa imkan verir.

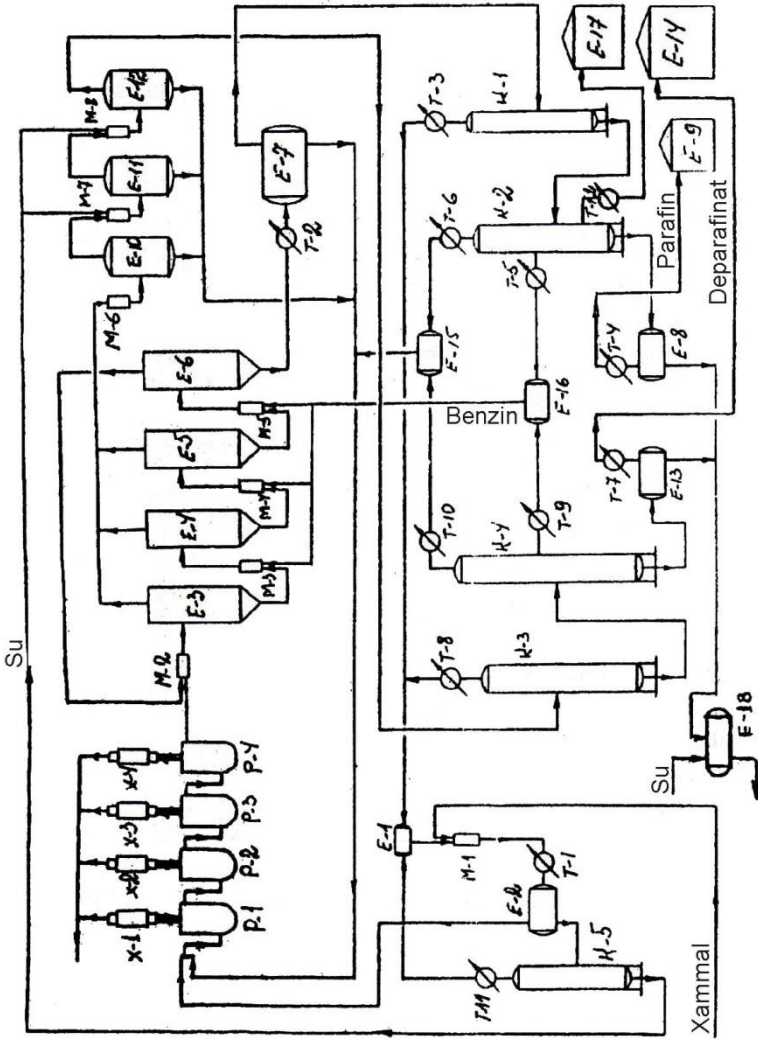
Mövcud şəffaf neft məhsullarının parafinsizləşdirilmə qurğularında (62-2M) neft məhsulları ilə aparılan karbamid su ilə yuyulur və sistemdən çıxarılır. Karbamidin lazımi qatılığını saxlamaq üçün fasiləsis olaraq sistemə karbamidin itkisi qədər yeni payını əlavə etmək lazım gəlir ki, bu da əlavə çətinliklər yaradır.

Bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün AMEA-nın Neft Kimya Prosesləri İnstitutunda texniki elmləri doktoru E.Ş.Abdullayev tərəfindən karbamidin refenerasiyasının 2 üsulu işlənib hazırlanıb. Birinci üsulda karbamid parafinsizləşdirilmiş yanacaq və ekstrakt məhlullarının qarışığından su ilə ekstraksiya olunur.

İkinci üsul ondan ibarətdir ki, karbohidrogen məhsuldan suluspirt qovulur və alınan qalıqdan çökdürmə ilə ərimiş halda karbamid ayrılır.

Aparılan tədqiqatlar əsasında prosesin yeni modifikasiyası işlənib (şəkil 13.4).

Yeni sxemə əsasən 200-350°C həddində qaynayan xammal spirt ilə doymaq üçün M-1 qarışdırıcısına verilir və burada E-1 tutumundan verilən sulu izopropil spirti ilə qarışdırılır. Sonra qarışıq T-1 istilikdəyişdiricidən keçməklə E-2 tutumuna daxil olur və burada spirt ilə doymuş yanacaqdan zəif sulu spirt çökdürülməklə ayrılır. Buradan yanacaq 60°C temperatur ilə parafinsizləşdirilmə üçün P-1P-4 reaktorlarına daxil olur. Bura həmçinin karbamidin spirt-su qarışığında məhlulu da verilir.



Şəkil 13.4. Karbamid ilə parafinsizləşdirilmə prosesinin yeni modifikasiyasının prinsiplial texnoloji sxemi

Kompleksəmələgəlmə zamanı ayrılan istiliyin kənarlaşdırılması müəyyən miqdarda izopropil spirtinin buxarlaşdırılması ilə həyata keçirilir. Bunun üçün qarışdırıcıda hər bir pillənin uyğun temperaturunda vakuum yaradılır. İzopropil spirtinin buxarları X-I-X-4 kondensatorsoyuduculara daxil olaraq su ilə soyudulur və kondensləşmiş spirt yenidən reaktora qaytarılır.

Sonuncu reaktordan çıxan qarışıq karbamidin parafin ilə kompleksindən, parafinsizləşdirilmiş neft məhsullarından və zəifləmiş karbamid məhsullarında ibarət olur və kompleksin ayrılması bölməsinə verilir və çökdürmə üsulu ilə ayrılır. Prosesi sürətləndirmək üçün qarışığa benzin fraksiyası əlavə olunur (kompleksin yuyulmasının son mərhələsinin ekstrakt məhlulu). Bu fraksiya E-6 çökdürücüsünün yuxarisından verilir. Qarışıq M-2 qarışdırıcısında qarışdırılır və E-3 çökdürücüsünə daxil olur. Burada kompleksin suspenziyası çökdürmə ilə karbohidrogen fazadan ayrılır və aşağıdan çıxarılır, yuxarıdan isə parafinsizləşdirilmiş neft məhsulu və ekstrakt məhlulu birgə kənarlaşdırılır.

Neft məhsulunun bir hissəsi kompleks suspenziyasından ayrıldığından sonuncu yuyulmaya məruz qalır. Yuma fraksiyası kimi qaynama temperaturu 100-125 °C olan benzin istifadə olunur. Bunun üçün kompleksin suspenziyası verilən benzin ilə M-3 qarışdırıcısında qarışdırılır, sonra əmələ gələn qarışıq E-4 çökdürücüsünə daxil olur. Bu çökdürücünün aşağısından yuyulmuş kompleks kənarlaşdırılır, yuxarıda isə parafinləşmiş neft məhsulu qalıqına malik yuma fraksiyası kənarlaşdırılır. Nəticədə E-6 çökdürücüsünün aşağısından yuyulmuş kompleks çıxarılır və kompleksdə neft məhsulu qalmır.

Sonra yuyulmuş kompleks suspenziyası parçalanmaya

göndərilir və bu T-2 istilik dəyişdiricisində parçalanma baş verdikdən sonra alınan parafinlərin və karbamid məhlulunun qarışığı E-7 çökdürücüsünə daxil olur. Burada parafin karbamidin spirt-su qarışığından ayrılıb üzə çıxması baş verir və parafin çökdürücüsünün yuxarisından kənarlaşdırılır.

Alınan parafin tərkibində həll olmuş halda yuma faraksiyasının, spirtin və karbamidin bir qismi qaldığından K-1 və K-2 rektifikasiya kalonlarında təmizlənməyə məruz qalır. Əvvəlcə K-1 kalonunda su-spirt qarışığı qovulur və T-3 kondensatorunda kondensləşir, sonra K-2 kalonunda parafindən qatı spirt və benzin qovulur.

Qaynama temperaturu 200-320°C olan parafinlər K-2 kalonundan T-12 kondensator-soyuducuya verilir, bundan sonra əmtəlik məhsulun tutumuna E-17 göndərilir.

320°C-dən yuxarı temperaturda qaynayan parafin kalonun aşağısından E-8 çökdürücüsünə verilir və orada onlardan karbamidin qalığı ayrılır, sonra T-4 soyuducusundan keçərək E-9 tutumuna verilir.

Parafinsizləşdirilmiş neft məhsulunun benzin ilə qarışığı E-3 çökdürücüsünün yuxarisından M-6 qarışdırıcısına göndərilir. Bu qarışdırıcıya eyni vaxtda E-4 və E-5 çökdürücülərindən kompleksin yuxarisından alınan ekstrakt məhlullar verilir və əmələ gələn qarışıq E-10 çökdürücüsünə verilir. Burada məhluldan çökən spirt ayrılır, qalan neft məhsulları qarışığı çökdürücünün yuxarisından spirt və karbamidin ilkin ayrılmasına daxil olur. Bunun üçün o M-7 qarışdırıcısına verilir və ora eyni zamanda lazımi miqdarda su verilir, sonra E-11 çökdürücüsünə göndərilir və burada qarışıq karbamidin spirt-su məhluluna və karbohidrogen fazasına ayrılır.

Spirit-su qarışıqında karbamid məhlulu çökdürücünün aşağısından, karbohidrogen fazası yuxarıdan çıxarılır. Karbohidrogen fazası M-8 qarışdırıcısında yenidən su ekstraksiyasına məruz qalır və E-12 çökdürücüsünə verilir. Spirit-su qarışıqında karbamid məhlulu E-10, E-11 və E-12 çökdürücülərinin aşağısından kompleks parçalandıqdan sonra əmələ gələn spirit-su qarışıqında karbamid məhlulu xəttinə verilir və E-7 çökdürücüsündən reaktor blokuna keçirilir. E-12 çökdürücüsünün yuxarisından çıxan neft məhsulları qarışığı K-3 rektifikasiya kalonuna daxil olur. Burada qarışıqdan su-izopropil spirti qarışığı qovulur. Kalonun aşağısından çıxan qarışıq K-4 kalonuna daxil olur və burada parafinsizləşdirilmiş neft məhsulundan qatı spirt və benzin qovulur. Qalan parafinsizləşdirilmiş neft məhsulu kalonun aşağısından E-13 çökdürücüsünə daxil olur və burada çökdürmə ilə ondan su ekstraksiyası ilə kənarlaşdırılmamış karbamidin izləri ayrılır. Çökdürücünün yuxarisından çıxaraq parafinsizləşdirilmiş neft məhsulu T-7 soyuducusunda soyudulur və qəbuledici E-14 tutumuna göndərilir. Ərimiş halda karbamid E-8 və E-13 çökdürücülərinin aşağısından çıxaraq E-18-ə daxil olur və sistemdən çıxarılır. Sonra bu karbamid VFİKS-82 (E) korroziya inhibitoru almaq üçün istifadə olunur.

Həmin xəttə E-5 tutumundan K-2 və K-4 kalonlarının yuxarisından çıxan qatı spirt verilir (T-6 və T-10 kondensatorlarında kondensləşdirildikdən sonra).

K-2 və K-4 kalonlarından çıxan benzin kondensləşir, T-5 və T-9 kondensatorlarında soyudulur və E-16 tutumuna daxil olur və oradan M-3, M-4 və M-5 qarışdırıcılarına verilməklə kompleksin yuyulmasında istifadə edilir.

K-1 və K-3 kalonlarının yuxarisından çıxan və T-3 və T-8

kondensatorlarında soyudulan benzin E-1 tutumuna daxil olur.

Xammal izopropil spirti ilə doyduqdan sonra qalan spirtin suda zəif məhlulu E-2 tutumuna aşağısından K-5 rektifikasiya kalonuna daxil olur və burada qatılaraq və kalonun yuxarisından E-1 tutumuna verilir. Kalonun aşağısından çıxan su M-7 və M-8 qarışdırıcılarına verilir ki, parafinsizləşdirilmiş neft məhsullarından və ekstrakt məhlullarından karbamidi və spirti kənarlaşdırsın.

Prosesin ayrı-ayrı mərhələlərinin texnoloji parametrləri aşağıda verilir.

I. Xammalın izopropil spirti ilə doyma bloku

1. M-1 qarışdırıcısı.

verilən spirtin miqdarı	12% kütlə
spirtin qatılığı	80% kütlə
kontakt müddəti	0,2-1,0 dəqiqə
qarışdırma intensivliyi	250-300 dövr/dəqiqə

2. T-1 istilikdəyişdirici.

çıxışda qarışıqın temperaturu	90°C
keçən qarışıqın miqdarı	42.7% kütlə

3. E-2 çökdürücüsü

temperatur	80-90 °C
təzyiq	5 atm
çökmə sürəti	2 ml/saniyə
sulu spirtin qatılığı (çökdürücünün aşağısından)	53% kütlə
doymuş xammalın çıxımı	108 % kütlə

4. K-5 kalonu

nəzəri boşqabların sayı	20
suvarmanın tərtibi (2 dəfə)	3

Temperatur:	
kalonun yuxarısında	73-75 °C
kalonun aşağısında	90-100 °C
Kalondan çıxım:	3.7% kütlə
sulu spirt	70.0% kütlə
sulu spirtin qatılığı	1.0% kütlə
5. <u>T-11 istilikdəyişdirici</u>	
çığışda spirtin temperaturu	60 °C

II. Reaktor bloku.

Karbamid məhlulunun miqdarı	370.6% kütlə
işçi məhlulda spirtin qatılığı	70% kütlə
işçi məhlulunda karbamidin miqdarı	40% kütlə
məhlulun doyma temperaturu	52 °C
reaksiya qarışığının ümumi miqdarı	480.6% kütlə
P-1-in girişində qarışığın temperaturu	55-60 °C
P-4-ün çıxışında qarışığın temperaturu	30-35°C
kontaktın ümumi vaxtı	40-50 dəqiqə
kompleksəmələgəlmənin istilik effekti (1 kq əlaqələnməmiş parafinə görə)	90-100 kal/kq
Qovulma buxarlarının komponent tərkibi (% kütlə):	
izopropil spirti	70-90
su	10-20
karbamid	2-3
yanacaq	0.2-0.3
kondensatorda təzyiğin azalması	5-10 mm.c.süt.
kondensator-soyuducularda	
istilik ötürmə əmsalı	190-200 mm.c.süt
buxar fəzasında buxarların sürəti	0.2-0.25/san

1. P-1 reaktoru:

buxarlanma temperaturu	52°C
kondensləşmə temperaturu	50°C
qalıq təzyiq	190-200 mm.c.süt.
kompleksə əlaqələnmiş parafinlərin miqdarı (əlaqələnmiş parafinlərin hamısına görə)	20% kütlə

2. P-2 reaktoru

buxarlanma temperaturu	44°C
kondensləşmə temperaturu	42°C
qalıq təzyiq	130-150 mm.c.süt.
kompleks əlaqələnmiş parafinin miqdarı	45% kütlə

3. P-3 reaktoru

buxarlanma temperaturu	36°C
kondensləşmə temperaturu	34°C
qalıq təzyiq	70-900mm.ci.sü
komplekslə əlaqələnmiş parafinlərin miqdarı	25% kütlə

4. P-4 reaktoru

buxarlanma temperaturu	32°C
kondensləşmə temperaturu	30°C
qalıq təzyiq	50-60 mm.ci.sü
kompleksə əlaqələnmiş parafinlərin miqdarı	10% kütlə

III. Kompleksin çökdürülməsi, yuyulması və parçalanması bloku

1. M-2 qarışdırıcısı

verilən ekstrakt məhlulunun miqdarı	60% kütlə
qarışdırma intensivliyi	200 dövr/dəq
kontakt müddəti	0,5-1,0 dəqiqə

temperatur	20-35°C
çıxan qarışıqın ümumi miqdarı	3-5 dəqiqə
5. <u>E-4 çökdürücü</u>	
daxil olan qarışıqın miqdarı	445,9% kütlə
çökmə sürəti	5mm/san
Çökdürücüdən çıxım	
ekstrakt məhlulu	60%
kompleks suspenziyası	311% kütlə
M-2 qarışdırıcısına qaytarılan ekstrakt	
məhlulun miqdarı	60% kütlə
9. <u>T-2 istilik dəyişdiricisi</u>	
qızdırma temperaturu	70-75°C
10. <u>E-7 çökdürücüsü</u>	
daxil olan qarışıqın miqdarı	311% kütlə
çökmə sürəti	2mm/san
çökdürücüdən çıxım	
parafinlərin məhlulu	20,4% kütlə
Karbamid məhlulu	290,5% kütlə

IV Parafinlərin farasiyalaşdırılması bloku

1. <u>K-1 kalonu</u>	
nəzəri boşqabların sayı	7
suvarmanın hasilı (dəfə)	3
temperatur	
kalonun yuxarısında	75°C
kalonun aşağısında	100°C
Kalondan çıxım:	
parafinlər məhlulu	19,3% kütlə

sulu spirt	0,9% kütlə
spirtin qatılığı	82% kütlə
2. <u>T-3 kondensator-soyuducu</u>	
çığışda temperatur	60°C
3. <u>K-2 kalonu</u>	
nəzəri boşqabların sayı	30
suvarma hasili (dəfə)	3
temperaturu	
kalonun yuxarısında	85°C
benzinin çığışında (IXboşqab)	140°C
parafınlərin çığışında(III boşqab)	200°C
kalonun aşağısında	320°C
Kalondan çığım:	
qatı spirt	1,9% kütlə
benzin	4% kütlə
fr. 200-320°C parafınlər	10% kütlə
fr. 320-350°C parafınlər	3% kütlə
spirtin qatılığı	95-97% kütlə
4. <u>T-12 kondensator-soyuducu:</u>	
çıxan parafınlərin miqdarı (fr. 200-320°C)	10% kütlə
çığışda temperatur	30-40°C
5. <u>E-8 çökdürücüsündən çığım:</u>	
fr. 320-350°C parafınlər	3% kütlə
ərimiş parafın	0,1% kütlə
6. <u>T-4 soyuducusu:</u>	
çığışda temperatur	40-60°C
7. <u>T-5 kondensator soyuducu:</u>	
çığışda temperatur	30-35°C

8. T-6 kondensator soyuducu:

çıxışda temperatur

60°C

V. Karbamid məhlulunun regenerasiyası bloku.

1. M-6 qarışdırıcı:

qarışdırma intensivliyi

200 dövr/ dəq.

kontakt müddəti

0,2-1 dəq.

keçən qarışıqın miqdarı

316% kütlə

2. E-10 çökdürücü:

çökmə sürəti

3 mm/san

çökmə müddəti

5-10 dəq

Çökdürücüdən çıxım:

parafinsizləşdirmə məhsulu və

ekstrakt məhlulları qarışıqı

288% kütlə

karbamid məhlulu

27,3 % kütlə

3. M-7 qarışdırıcı:

verilən suyun miqdarı

0,5% kütlə

qarışdırma intensivliyi

200 dövr/dəq

kontakt müddəti

0,2 dəq

keçən qarışıqın miqdarı

289% kütlə

4. E-11 çökdürücüsü:

çökmə sürəti

3 mm/san.

çökmə müddəti

5-10 dəq

Çökdürücüdən çıxım:

parafinsizləşdirmə məhsulu və

ekstrakt məhlulları qarışıqı

278,5% kütlə

karbamid məhlulu

10,5 % kütlə

5. <u>M-8 qarışdırıcı</u>	
verilən suyun miqdarı	0,5 % həcm
qarışdırma intensivliyi	200 dövr/ dəq
kontakt müddəti	0,2-1/dəq
keçən qarışıqın miqdarı	279%kütlə
6. <u>E-12 çökdürücü:</u>	
çökmə sürəti	3 mm/san
çökmə müddəti	5-10 dəqiqə
çökdürücüdən çıxım:	
parafinsizləşdirmə məhsulunun və ekstrakt məhlullarının qarışığı	270% kütlə
karbamid məhlulu	9% kütlə

VI. Parafinsizləşdirmə məhsulunun frasiyalaşdırılması və yuma mayesinin regenerasiyası bloku

1. <u>K-3 kalonu</u>	
nəzəri boşqabların sayı	10
suvarmanın hasili (dəfə)	5
Temperatur:	
kalonun yuxarisında	75 °C
kalonun aşağısında	100 °C
Kalondan çıxım:	
sulu spirt	7,2%kütlə
parafinsizləşmə məhsulu və yuma fraksiyası qarışığı	263% kütlə
sulu spirtin qatılığı	80-86 % kütlə
2. <u>T-8 kondensator-soyuducu:</u>	
çığışda temperatur	60°C

3. K-4 kalonu:

nəzəri boşqabların sayı 25
suvarma hasili (dəfə) 3

Temperatur:

kalonun yuxarisında 85°C

benzinin çıxışında (boşqab) 140°C

kalonun aşağısında 180°C

kalondan çıxım:

qatı spirt 30,8% kütlə

benzin 145% kütlə

parafinsizləşdirmə məhsulu 85% kütlə

spirtin qatılığı 95-97% kütlə

4. T-9 kondensator soyuducu:

çıxışda temperatur 30°C

5. T-10 kondensator soyuducu:

çıxışda temperatur 60°C

6. E-13 çökdürücü:

çökmə sürəti 5 mm/san

7. T-soyuducu:

çıxışda temperatur 20-40°C

Nəticədə təklif olunan yeni proses mövcud prosesə nəzərən aşağıdakı üstünlüklərə malikdir:

- ilk dəfə olaraq tərkibində 30% -dən çox kompleks əmələgətirən karbohidrogenlərə malik dizel yanacağına parafinsizləşdirilməsinin elə şəraiti işlənmişdir ki, mövcud prosesə nəzərən iki dəfə çox çıxımı ilə yüksək təmizlikli parafin almağa imkan verir. Elmi nəticələr sənaye miqyasında yoxlanılmışdır.

- mövcud qurğuda kompleksin ayrılması və yuyulması blokunun işi intensivləşdirilmişdir. Bu parafinsizləşdirilmiş məhsulun suspenziyadan ayrılması prosesini 4 dəfə sürətlə həyata keçirməyə imkan verir. Bu da parafinsizlədirmə məhsulunun kompleksdən tam ayrılmasına imkan verir.
- reaksiya blokunun yeni modifikasiyası yaradılmışdır ki, bu da n-alkanların daha çox miqdarda kompleks əmələ gətirməsinə imkan verir. Nəticədə reaktorun metal tutumu və enerji məsrəfləri azalır.
- yüngül benzin ilə kompleksin yeni yuyulma sxemi işlənilib hazırlanıb ki, bu da aralıq fraksiyanı tam ixtisara salmağa imkan verir və bununla da parafinsizləşmiş məhsulun və n-parafinlərin çıxımı artır.
- karbamidin və izopropil spirtinin regenerasiyası üçün işlənmiş yeni üsulları sistemə maksimum qaytarmağa imkan verir.

XIV. KARBAMİDİN İZOPROPİL SPİRTİ MƏHLULUNDA AZ ÖZLÜLÜ YAĞ FRAKSIYALARININ PARAFİNSİZLƏŞDİRİLMƏSİ

Akademik Ə.M.Quliyev, professor R.S.Quliyev, akademik İ.M.Orucova və AMEA-nın müxbir üzvü F.İ.Səmədova tərəfindən göstərilmişdir ki, kristallik karbamid ilə parafinsizləşdirmə yolu ilə Azərbaycanın parafinli neftlərinin fraksiyalarından yüksək keyfiyyətli az özlülü yağ almaq olar.

Texnika elimləri doktoru E.Ş.Abdullayev tədqiqatları ilə müəyyən etmişdir ki, karbamidin izopropil spirtinə məhlulu ilə az özlülüklü yağ fraksiyalarını parafinsizləşdirmək olar.

Tədqiqatlar geniş solyar fraksiyasından transformator yağı distillatından və suraxanı seçmə neftinin avtol-6 fraksiyasından başlanmışdır.

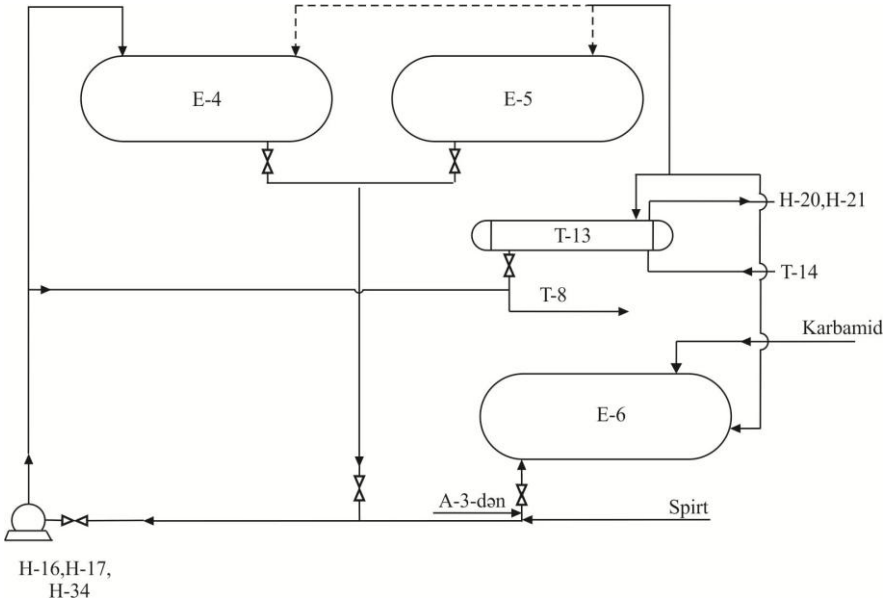
Hər üç fraksiyada kompleksmələgətirən karbohidrogenlərin miqdarı 8% (kütlə)-yə yaxındır.

Transformator yağı distillatının karbamidin izopropil spirtində məhlulu ilə parafinsizləşdirilməsi sənaye miqyasında həyata keçirilirmişdir (indiki Azərneftyağ NEZ-da 1-ci sexdə).

Bu qurğu 1966-cı ildən sənaye miqyasında fəaliyyət göstərmiş və SSRİ məkanının T-1500 transformator yağına olan tələbatın 60%-ə qədərini istehsal etmişdir. Həmin qurğunun iş rejiminin bloklarla texnoloji sxemi aşağıda verilmişdir.

İzopropil spirtində karbamid məhlulunun hazırlanması

E-4 tutumundan H-16, H-17 nasosu ilə izopropil spirti E-6 tutumuna lazımı səviyyəyə qədər doldurulur. E-6 tutumuna lentli nəqledici ilə karbamid verilir (Şəkil 14.1)



Şəkil 14.1. Karbamid məhlulunun hazırlanması və qatılşdırılması bloku

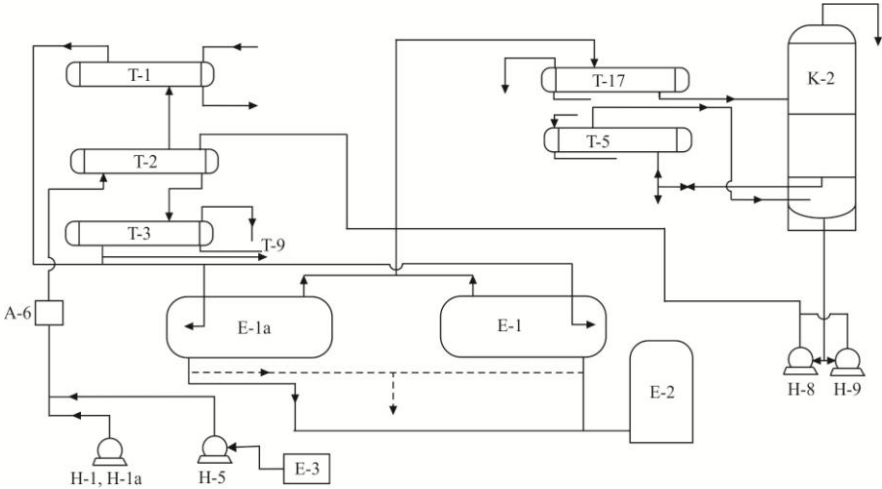
Karbamidin həll olunması $60-65^{\circ}\text{C}$ -də (layihə üzrə 65°C -də) aparılır. Karbamid məhlulunun lazımi qatılığını əldə etmək üçün onun E-6 tutumundan T-13 istilikdəyişdiricinə istilikdaşıyıcı kimi qaynar su H-20 (H-21) nasosu ilə verilir.

Xammal ilə spirtin ekstraksiyası və ekstraksiya olunmuş spirtin qatılşdırılması

Karbamid məhlulunu lazımi qatılıqda saxlamaq üçün xammalın tərkibində 5-7%-li izopropil spirti olmalıdır.

Transformator yağı distillatı və 80%-li izopropil spirti məhlulu E-3 tutumundan qarışdırmaq üçün A-6 qarışdırıcısına verilir. Xammal və spirtin qarışıq arışdırıcıdan sonra T-2 istilikdəyişdiricisinə daxil olur və burada K-2 kalonunun aşağısından çıxan

qaynar doymuş məhlulu ilə qızdırılır. Sonra qarışıq T-1 istilikdəyişdiricisində su buxarı ilə lazımi temperatura qədər qızdırılır və E-1 və E-1a çökdürücülərinə daxil olur.



Şəkil 14.2. Xammalın izopropil spirti ilə qatılaşdırılması bloku

Spirt ilə doymuş yağ E-1 və E-1a çökdürücülərinin yuxarisından T-17 istilikdəyişdiricisinə daxil olur, sonra K-2 kalonuna daxil olur ki, spirtin qatılığı artsın. Sonra K-2 kalonunun aşağısından T-2 istilikdəyişdiricisindən keçməklə T-3 soyuducusuna, sonra T-9 reaktoruna verilir, zəif spirt isə E-2 yığılır.

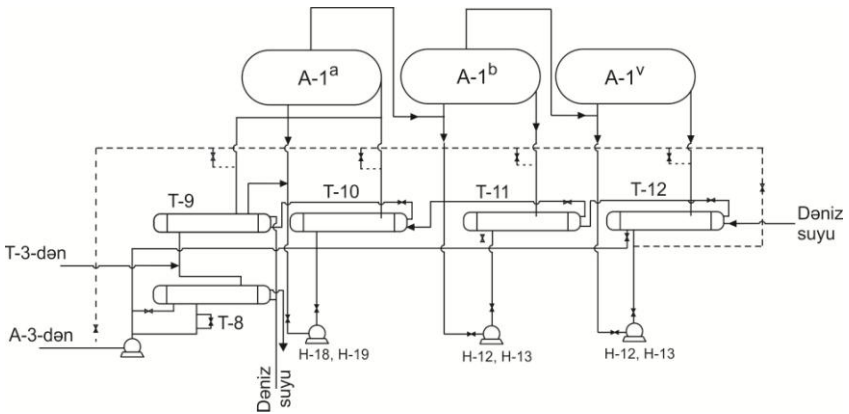
Sistemə verilən xammalda spirtin miqdarı orta hesabla 5,3% olur.

Parafinsizləşdirilmiş yağ və alınan spirtin orta miqdarı xammala nəzərən 5,0 % təşkil edir.

Müəlliflərin təklif etdikləri optimal şərait parafinsizləşdirilmiş yağ və alınan parafin ilə aparılan spirti tam əvəzləməyə imkan verir.

Kompleks əmələ gəlməklə aşağı temperaturda donmayan (mənfi 45°C) transformator yağının alınması.

Aşağı donma temperaturlu transformator yağı almağa imkan verən kompleks əmələgəlmə reaksiyasının aparılması A-3 çökdürücüsündən (Şəkil 14.3) T-8 istilikdəyişdirici reaktora verilir və burada dəniz suyu ilə 70-77-dən 58-60°C-ə qədər soyudulur. T-8 reaktorundan sonra məhlul spirt ilə doymuş və T-3 soyuducusundan gələn xammal ilə qarışır.



Şəkil 14.3. Reaktor bloku

Xammal və məhlul qarışığı T-9 reaktoruna daxil olur və 4 istilikdəyişdiriciyə malik bu reaktorda 45°C-ə qədər soyudulur.

Sonra qarışıq A-1a və A-1b A-1 kontaktorlarından keçərək T-10, T-11 və T-12 istilikdəyişdirici reaktorlara daxil olur və həmin aparatlarla intensiv qarışdırılma və 35°C-ə qədər soyutma həyata keçirilir. Reaksiya qarışığı T-8, T-9, T-10, T-11, T-12 reaktorlarına içirilərindən su keçən borular arası boşluğa verilir. İstilikdəyişdiricilərin sayı T-8-də 2, T-9 və T-10-da 4, T-11 və T-12-də 5-dir. Bu blokun parametrləri cədvəl 14.1-də verilir.

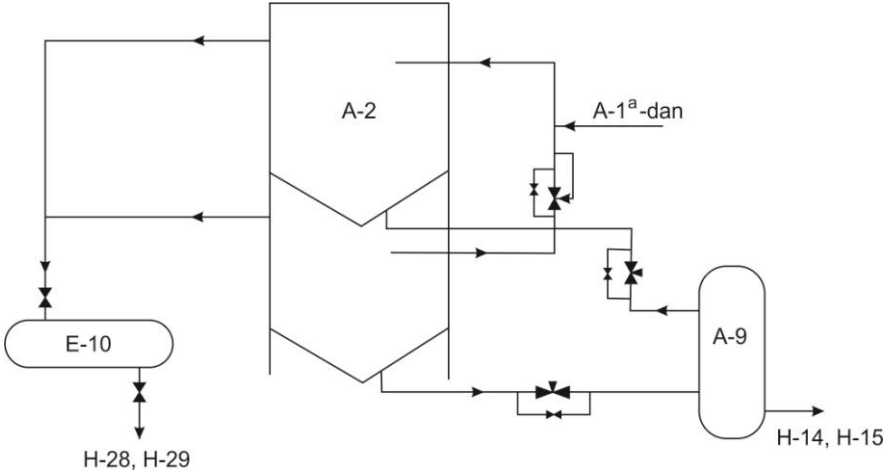
Cədvəl 14.1.**Xammalın spirt ilə doydurulma bloğunun parametrləri**

S.N	Parametrlərin adları	Layihə üzrə	Faktiki
1	Xammalın doydurulmasına verilən izopropil spirtinin qatılığı % kütlə	78-82	78-82
2	Xammalın doyması üçün lazım olan spirtin miqdarı, % kütlə	15	14-16
3	Doyma temperaturu °C	100	107-110
4	E-1, E-1a çökdürücülərində təzyiq, atm	3,0	2,9-3,1
5	Doymuş xammalda spirtin miqdarı (E-1, E-1a-nın yuxarisında), % kütlə	10	8,8-10,4
6	Doymamış xammalda spirtin qatılığı, % kütlə	93	89-94
7	E-1, E-1a-nın aşağısında spirtin suda məhlulunun qatılığı, % kütlə	54	46-56
8	K-2 kalonunun temperatur rejimi, °C: K-2 kalonunun girişi Kalonun aşağısı Kalonun yuxarsı	100 100 80	79-81 87-89 80-81
9	K-2 kalonunda təzyiq, atm	0,2	0,2-0,4
10	K-2 kalonunda qovulan spirtin qatılığı, % kütlə	80	83-85
11	K-2 kalonundan qovulan spirtin miqdarı, %kütlə	3	3-5
12	K-2 kalonunun aşağısında xammalda olan spirtin qatılığı, % kütlə	7	5-6
13	K-2 kalonunun aşağısında xammalda olan spirtin qatılığı, % kütlə	96-97	95-97

Parafinsizləşdirilmiş transformator yağı və kompleks suspenziyası fazalarının qravitasiyalı ayrılması.

Parafinsizləşdirilmiş yağ və kompleks suspenziyası fazalarının ayrılması çökdürmə yolu ilə həyata keçirilir.

Fazaların ayrılma bloku A-2 iki seksiyalı çökdürücüdən, A-9, E-10 tutumlarından, H-14, H-15 nasoslarından (şəkil 14.4) ibarətdir.



Şəkil 14.4. Kompleksin parafinsizləşdirilmiş yağdan ayrılması bloku

Reaksiya qarışığı iki paralel axın ilə A-2 çökdürücüsünün hər iki seksiyasına daxil olur və burada parafinsizləşdirilmiş yağ yuxarı təbəqəni əmələ gətirir və çökdürücünün yuxarisından axın xətləri ilə aralıq E-10 tutumuna daxil olur.

Aşağı təbəqə – kompleks və karbamidin zəifləmiş məhlulu qarışığı A-9 bufer tutumuna keçirilir və buradan H-14, H-15 nasosları ilə məhsulun regenerasiya blokuna verilir.

Parafinsizləşdirilmiş yağ və kompleks fazalarının ayrılması yaxşı gedir. Fazaların ayrılması zamanı axının xətti sürəti 0,3mm/saniyə olur.

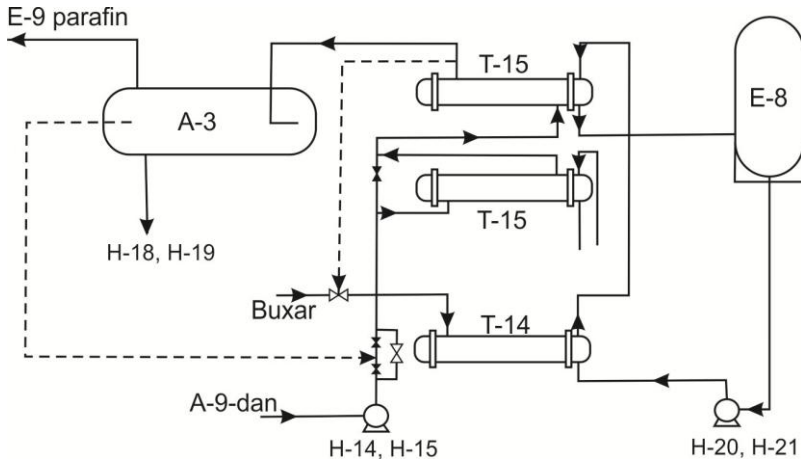
Reaksiya blokunun göstəriciləri aşağıda verilir (cədvəl 14.2).

Reaktor blokunun göstəriciləri

Göstəricilərin adları	Layihə üzrə	Faktiki
1. Karbamid məhlunun tərkibi,% kütlə: spirtin qatılığı karbamidin miqdarı	75 32,5	74-75 31-32,5
2. Mıhlulun karbamid ilə doyma temperaturu, °C	45	42-47
3. Karbamid məhlulunun və xammalın miqdarlarının həcmə nisbəti	4:1	2,5-1
4. Daxil olan karbamid məhlunun temperaturu, °C	75	72-75
5. Daxil olan xammalın temperaturu, °C	35	34-35
6. T-12-yə girişdə soyuducu suyun temperaturu, °C	25	17-29
7. T-8-in girişində karbamid məhlulunun temperaturu, °C	55	58-60
8. Reaksiya blokundan çıxışda reaksiya qarışığının temperaturu, °C	35	31-35
9. Reaksiya blokunda kontakt müddəti, dəqiqə	47	70-90
10. Distillatın donma temperaturu, °C Parafinsizləşmiş yağın donma temperaturu, °C		Minus 4-8 Minus 46-48
11. Soyuducularda reaksiya qarışığının və temperaturlar fərqi, °C	5	8-10

Karbamid məhlulunun regenerasiyası və ondan parafinin ayrılması.

Kompleksin zəifləmiş karbamid məhlulu ilə qarışığı (parafinsizləşdirilmiş yağdan ayrıldıqdan sonra) T-5 (şəkil 14.2) qızdırıcısına verilir və burada 75-77 °C-ə qədər qızdırılır ki, kompleks parçalansın. Qızdırıcılardan sonra parafinlər və regenerasiya olunmuş məhlul qarışığı A-3 çökdürücüsünə verilir. A-3 çökdürücüsünün yuxarisından E-9 aralıq tutumuna tökülür (Şəkil 14.5).



Şəkil 14.5. Karbamid məhlulunun regenerasiyası və onun parafinlərdən ayrılması bloku.

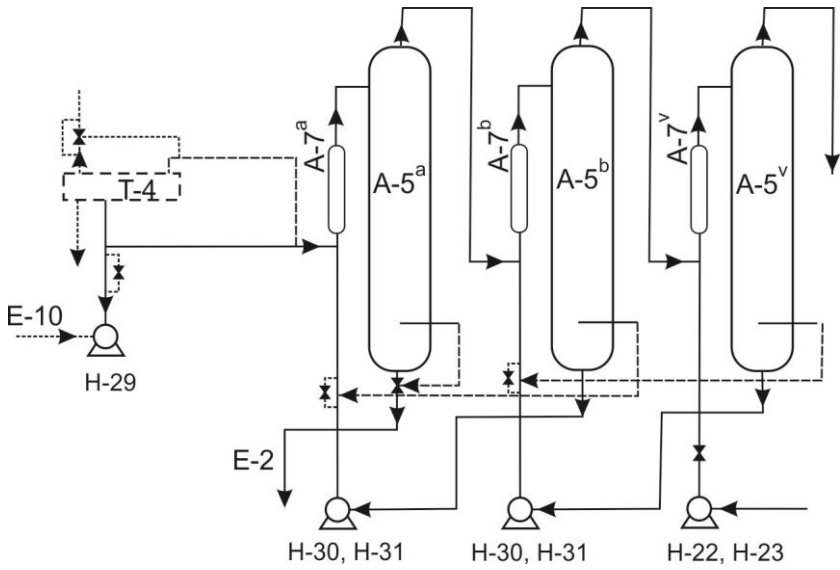
Karbamid məhlulunun parafinlərdən ayrılması blokunun işi tətbiq olunmuşdur və müəyyən olunmuşdur ki, kompleksin parçalanma temperaturu layihədə nəzərdə tutulmuş temperatura uyğun olub $75-76\text{ }^{\circ}\text{C}$ təşkil etmişdir. Çökdürüclərdə təzyiq $0,1-0,8$ atm həddində olmuşdur.

Bəzən karbamidin $0,11-0,13\%$ miqdarının parafin ilə ayrılması müşahidə olunur ki, bu da yuma blokunun işini çətinləşdirir, çünki karbamid yağın su ilə emulsiya əmələ gətirməsinə səbəb olur.

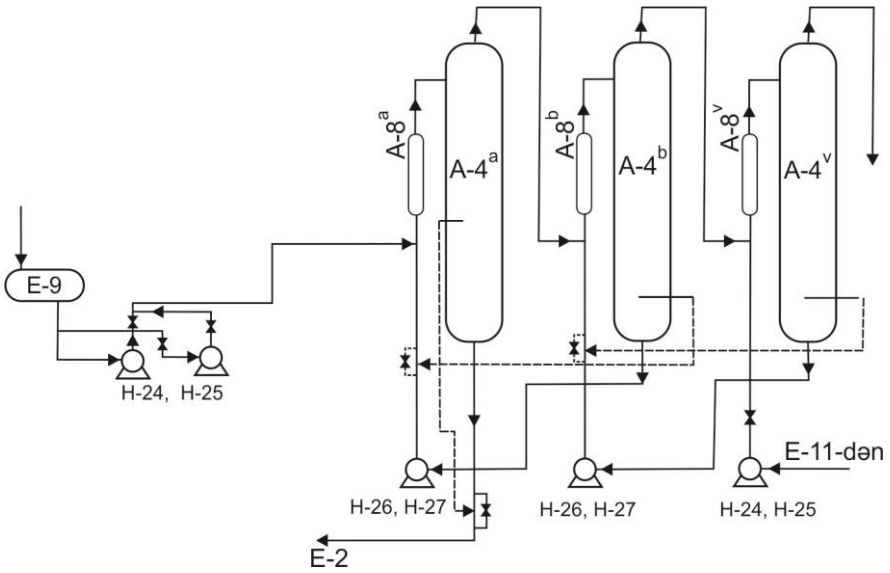
Qurğunun məhsuldarlığının azalmasına gətirib çıxaran bu çatışmazlığı aradan qaldırmaq üçün A-3 çökdürücüsünə paralel olaraq əlavə E-5 (şəkildə verilməyib) tutumu qoyulmuşdur.

Parafinsizləşmiş transformator yağı və parafinin su ilə yuyulması.

Parafinsizləşmiş yağın və parafinlərin su ilə yuyulması əks axın ilə üç pillədə aparılır (Şəkil 14.6-14.7).



Şəkil 14.6. Parafinsizləşmiş yağın yuyulması bloku



Şəkil 14.7. Parafinlərin su ilə yuyulma bloku

Parafinsizləşmiş yağ (H-29) nasosu ilə E-10 (şəkildə verilməyib) tutumundan T-4 qızdırıcısına verilir, sonra A-7a qarışdırıcısına daxil olur. Bu qarışdırıcıya eyni zamanda A-5b çökdürücüsündən yuma suyu verilir.

Yağ və su qarışığı A-7 qarışdırıcısından A-5a birinci pillə çökdürücüyə daxil olur. Yuma suyu, A-5a çökdürücüsünün aşağısından tənzimləyicinin köməyi ilə E-2 bufer tutumuna atılır. A-5a çökdürücüsünün yuxarisından yağ A-7b qarışdırıcıya daxil olur və ora həmçinin A-5b çökdürücüsündən yuma suyu verilir və qarışıq A-5b çökdürücüyə daxil olur. Sonra yağ A-7b qarışdırıcıdan keçməklə A-5b çökdürücüsünə daxil olur. A-7b qarışdırıcısına H-22, H-23 nasosları ilə E-11-dən təzə su verilir. Yuyulmuş yağ çənə vurulur. Parafinlərin yuyulması anoloji olaraq A-4a, A-4b və A-4 çökdürücülərində aparılır (şəkil 14.7).

Qurğu layihə sxemi üzrə işə salınarkən yağ və parafinlərin su ilə yuyulma sxeminə aşağıdakı düzəlişlər edilmişdir:

1. Yağın optimal yuma temperaturu secilmişdir. Bunun üçün yağ T-4 istilikdəyişdiricisində 67-70°C-ə qədər qızdırılır.
2. A-5a və A-4a çökdürücülərinin yuxarı hissəsində qoruyucu klapanlar qoyulmuşdur. Bu, aparatları ayırmadanonları dəyişməyə və buraxmalar zamanı itkini azaltmağa imkan verir.

Su ilə yuma üçün aşağıdakı şəraitlər müəyyənləşdirilmişdir:

yumaya daxil olan suyun temperaturu, °C 65-70°C.

yumaya daxil olan parafinsizləşmiş yağın temperaturu, °C 67-70°C.

yumaya sərf olunan suyun miqdarı, xammala nəzərən % ilə 100

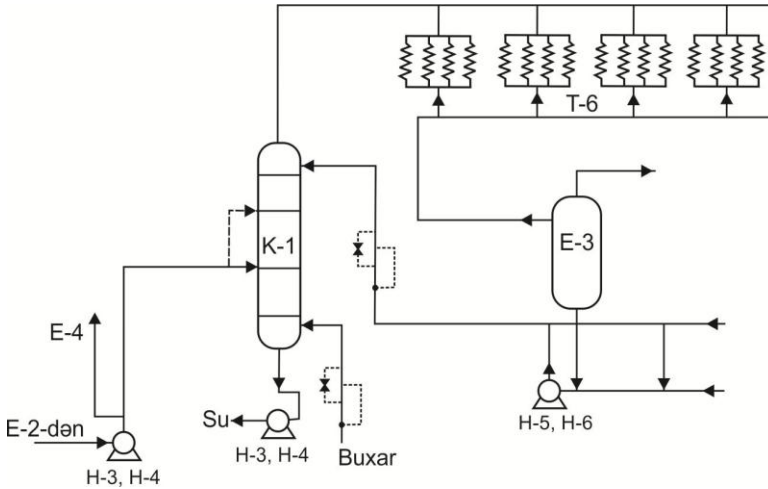
A-5 çökdürücülərində təzyiq, atm. 4-5

A-4 çökdürücülərində təzyiq, atm. 2,5-3

Sulu izopropil spirtinin azeotrop qovulma ilə qatılığının artırılması

Su ilə durulaşdırılmış izopropil məhlulları E-2 tutumuna daxil olur (şəkil 14.8).

E-2 tutumundan qatılığı 12-14% olan izopropil spirti məhlulu 40 boşqaba malik olan K-1 kalonuna daxil olur. Kalonun ən yuxarıdakı (40-cı) boşqabına E-3 tutumundan suvarma verilir. Spirtin buxarları azeotrop qarışıq kimi K-1 kalonunun yuxarisından T-6 kondensator-soyuducuya daxil olur, sonra reflyuks tutumu (E-3-ə) verilir.



Şəkil 14.8. Sulu spirtin azeotrop qovulma bloku.

K-1 kalonunun aşağıdan su T-15 istilik dəyişdiricisinə verilir ki, kompleksin parçalanması üçün istifadə olunsun, sonra T-16 soyuducusunda soyudularaq (dəniz suyu ilə) E-11 tutumuna daxil olur. K-1 kalonunda səviyyə həmişə eyni saxlanılır.

Azeotrop qovulma üçün K-1 kalonunun iş rejimi:

K-1 kalonuna verilən	
spirt məhlulunun qatılığı, % kütlə	12-14
K-1 kalonunda temperatur rejimi, °C:	
Kalonun girişində	58-60
Kalonun aşağısında	104-106
Kalonun yuxarisında	80
K-1 kalonunda təzyiq, atm.	0,1-0,2
K-1 kalonunda suvarmanın hasili (dəfələrlə)	2:1; 3:1
Kalonun aşağısından çıxan suyun tərkibində spirt olmamalıdır.	

Sənaye qurğusunun material balansı

Suraxanı seçmə, Qaraçuxur və Neft daşları neftləri qarışığından alınan transformator yağı distillatının parafinsizləşdirilməsi qurğusunun balansı aşağıda verilir.

Parafinsizləşmiş yağın çıxımı, % kütlə	86,5
Parafinsinlərin çıxımı % kütlə	12,5
Izopropil spirti itkisi,% kütlə	0,2
Xammal itkisi,% kütlə	1,0

Sənaye qurğusunun məhsullarının keyfiyyəti

Aşağıda qeyd olunan neftlər qarşılığında alınan xammalın, parafinsizləşmiş yağın və alınan parafinlərin keyfiyyət göstəriciləri verilir.

Xammalın keyfiyyəti

Sıxlıq, 20°C-də, kq/m ³	850-862
Fraksiya tərkibi, °C	
Qay baş.	250-290
10%	285-310
50%	320-340
90%	370-390

Son qay.tem.	400-410
Özüllük, mm ² /s (sst),+50 °C-də	5,4-7,0
Alışma temperaturu, °C	132-140
Donma temperaturu, °C	minus 4-8

Kompleks əmələ gətirən

karbohidrogenlərin miqdarı, % kütlə 6-7

Parafinsizləşmiş yağın keyfiyyəti

Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m ³	850-870
Özüllük, mm ² /s (sst),+50 °C-də	5,4-7,0
Alışma temperaturu, °C	132-138
Donma temperaturu, °C	minus 46-48
Komplek əmələgətirici karbohidrogenlər	yoxdur

Deparafinatın keyfiyyəti

Sıxlıq, 20 °C -də, kq/m ³	855-870
Özüllük, mm ² /s (sSt),+50 °C	5,4-7,0
Alışma temperaturu, °C	132-138
Donma temperaturu, °C	minus 46-48
Komplek əmələgətirici karbohidrogenlər	yoxdur

Parafinlərin keyfiyyəti

Sıxlıq , 20°C-də, kq/m ³	820-835
Özüllük, mm ² /s (sSt),+50 °C-də	5,4-7,0
Donma temperaturu, °C	+18/+22

Kompleksəmələgətirici karbohidrogenlərin miqdarı,% kütlə 60-65

Kompleksəmələgətirici karbohidrogenlərin miqdarı, % kütlə 7-8

Qurğuda kompleksin yuma qovşağı olmadığından ayrılan parafinin keyfiyyəti aşağı olur.

XV. NEFT MƏHSULLARININ ADSORBSIYA ÜSULU İLƏ TƏMİZLƏNMƏSİ. PROSESİN ELMİ ƏSASLANDIRILMASI

Adsorbsiya bərk adsorbentlərlə qaz halında və maye maddələrin udulması prosesidir. Xammalın tərkibinə daxil olan və udulan maddə **adsorbktiv**, adsorbsiya olunmuş vəziyyətə keçdikdə isə **adsorbant** adlanır. Fiziki adsorbsiya və xemosorbsiya fərqləndirilir. Dispersləşdirici, istiqamətləndirici və induksiya Van-der-Vaals qüvvələri fiziki adsorbsiyayı yaradır; fiziki adsorbsiyayı kondensləşmə istiliyinə yaxındır və 80-120 kCoul/mol-dan çox olmur. Xemosorbsiya zamanı udulan komponentin molekulları adsorbent ilə kimyəvi qarşılıqlı təsirdə olur; xemosorbsiyanın istiliyi yüzlərlə kCoul/mol olur.

Maddələrin adsorbsiyası onların təbiətindən, həmçinin adsorbent təbiətindən və strukturundan, onun məsamələrinin ölçülərindən, xüsusi səthindən asılıdır. Xüsusi səth adsorbent vahid kütləsinə düşən sahədir, m^2/q .

Adsorbent məsamələrini aşağıdakı tipləri fərqləndirilir:

-effektiv radiusu 0,5nm olan mikroməsamələr, onların ümumi həcmi $0,5 \text{ sm}^3/q$ -a qədər olur ;

-effektiv radiusları 1,5-dən 100-200 nm-ə qədər olan mezoməsamələr, onların xüsusi səthi 10-400 m^2/q olur; mezoməsamələr əsas nəql yollarıdır;

-effektiv radiusları 100-200nm-dən çox olan makroməsamələr; onların xüsusi səthi az olub $0,5-2m^2/q$ məsamələrin həcmi $0,2-0,89m^3/q$ olur. Aktiv kömürlərin məsamələrinin strukturu onun alındığı ilkin materialdan asılıdır; kokos qozu qabığı istifadə edildikdə mikroməsamələr üstünlük

təşkil edir, daş kömürdən alınan aktiv kömür makroməsamələrin daha çox olması ilə fərqlənir, aktiv kömür oduncaqdan alındıqda makroməsamələr üstünlük təşkil edir. Adsorbsiya həcmi X (və ya adsorbsiyanın qiyməti) bir qram adsorbentın udduğu adsorbent mollarının sayı olub mol/q (və ya q/sm³) ilə ifadə olunur.

Adsorbantın paylanma əmsalı aşağıdakı düstur ilə hesablanır:

$$K = \frac{X}{C}$$

C - xammalda komponentin-qatılığı həcmi fazada.

Adətən K 10^1 - 10^6 və daha çox intervalda olur. Ayrılma əmsalı iki ayrılan komponentlərin paylanma əmsalının nisbəti kimidir.

Maddələrin fərdi adsorbsiyasının tarazlıq qiymətinin sabit temperaturda həcmi fazada onun miqdarının asılılığı (və ya parsial təzyiqdən asılılığı) **adsorbsiya izotermi** adlanır. **Adsorbtivin** C qatılığı artdıqda və temperatur azaldıqda adsorbsiyanın miqdarı X artır.

Amerika fiziki-kimyəçisi İ. Yengmyüz(Langmuir) adsorbsiya izotermi tənliyini tərtib etmişdir:

$$X = \frac{X_m \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C}$$

X_m - adsorbsiyanın mümkün qiyməti,

b - tarazlıq sabiti anlamını verən əmsal.

Adsorbsiyanın sabit qiymətində tarazlıq qatılığının temperaturdan asılılığı adsorbsiya **izosteri** adlanır.

Adsorbsiyanın izosteri Klapeyron-Klaurius tənliyi ilə ifadə olunur:

$$\ln C = \frac{\Delta H}{RT}$$

ΔH - adsorbsiya istiliyidir, kCoul/mol.

Adsorbentlər iki qrupa bölünür:

1) Qeyri-müntəzəm kristallik quruluşla və qeyri-bircins məsaməli (aktiv kömür, sliqofellər, aktiv alüminiumoksid)

2) Müntəzəmkristallik quruluşlu, müəyyən ölçülü məsaməli və onları birləşdirən pəncərələrə malik adsorbentlər (seolitlərvə ya molekulyar ələklər, o cümlədən karbon molekulyar ələklər, məsaməli şüşələr və bəzi başqaları.

15.1. Neft məhsullarının qeyri bircins məsaməli adsorbentlər üzərində ayrılması

Qeyri bircins adsorbentlər polyar və qeyri polyar olmaqla iki qrupa bölünürlər. Qeyri-polyar adsorbentlərə aktiv kömür aiddir.

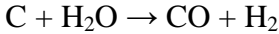
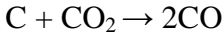
Dünyada aktiv kömür istehsalı ildə 400 min tona yaxındır.

Adsorbsiyalı təmizləmənin geniş yayıldığı ABŞ-da ümumi istehsal miqdarı ildə 200min tona yaxın olan 70 növ aktiv kömür istehsal olunur.

Aktiv kömürün müxtəlif növləri Almaniyada və Yaponiyada, Rusiya Federasiyasında da istehsal olunur. Aktiv kömürlərin sintezi karbonlaşma mərhələsi (karbona malik xammalın termiki işlənməsi) və aktivləşmə mərhələsindən ibarətdir.

Karbonlaşma mərhələsi daxildən istiyə davamlı kərpic ilə örtülmüş, diametri 1,2 m və uzunluğu 12 m olan fırlanan baraban sobalarda həyata keçirilir. Mikroməsaməli struktur almaq üçün əmələ gələn məsamələrdən amorf karbon və qətranlar qovulur.

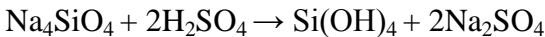
Bunun üçün kömür buxar qaz üsulu ilə və ya kimyəvi reagentlərlə işlənilir. Su buxarı və CO₂ istifadə etməklə aktivləşdirmə zamanı 900°C-də kömürün bir hissəsi yanır:



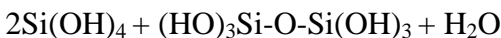
Kimyəvi işləmə-lövmürün duzlarla (karbonatlar, sulfatlar, nitratlar), turşularla - oksidləşdiricilərlə aparılır və 200-650°C-də qaz-ktivator (CO₂, O₂) ayırırlar.

Aktivləşmiş kömür əsasən karbondan (87-95%) ibarətdir. Onlar həmcinin H, O, N və digər elementlərə də malik olur. Aktiv kömürlərin xüsusi səthləri olduqca yüksəkdir - 500-2000 m²/q.

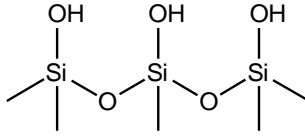
Aktiv kömürlər qeyri-polyar adsorbent kimi yana bilməsi baxımından çatışmazlığa malikdir. Havada intensiv oksidləşə və alışa bilər. Alışma 250°C-dən yuxarı temperaturda baş verə bilər. Dəmirin pirofor birləşmələri – FeS, Fe₂S₃ olduqda alışma temperaturu daha aşağı ola bilər. Pirofor birləşmələr hidrogen sulfid iştirakı ilə korroziya prosesində yarana bilər. Yanğın təhlükəsini azaltmaq üçün aktiv kömürə 5%-ə qədər sliqogel əlavə olunur. Sliqogellər qeyri bircins məsaməli polyar adsorbentlər olub qələvi metalların sliqatlarından mineral turşularla amorf gilli torpaq çökdürməklə alınır:



Sonra suyun ayrılması polikondesləşmə mexanizmi ilə gedir:



Sliqogelin səthinin modeli aşağıdakı sxem ilə göstərilə bilər:



İlk dəfə olaraq slikogel 1920-ci ildə amerika fizik-kimyəçisi O.H.Lyuis (Lennis) tərəfindən sintez olunmuşdur.

Məsaməli strukturundan asılı olaraq silikogel kiçik məsaməli və iri məsaməli olmaqla iki qrupa görə təsnif olunurlar. Rusiya Federasiyasının slikogellərinin şifrələri 4 hərifə malikdir:

-birinci hərif slikogelin dənələrini xarakterizə edir, mm:

K-iri (2,8-2,0), Ş-şixta (0,1-3,6)

M-xırda (0,25-0,5);

İkinci hərif C-slikogel;

-üçüncü hərif məsamələrin diametrini xarakterizə edir, nm:

M- kiçik məsaməli (14,9-17,2);

-dördüncü hərif : K-Kəsiklər; Q- qranullar.

Məsəslən, KCM- xırda məsaməli dənəvər irislikogel.

Slikogelin məsamələrinin ölçüləri onun tərkibindən aslıdır. İri məsaməli slikogellərdə 94%-ə qədər SiO₂, həmçinin qələvi və qələvi torpaq metalların oksidləri və Al₂O₃ əlavələri (0,2-0,5%), Fe₂O₃ (0,1%-ə qədər) olur. Xırda dispersli slikogel möhkəmləndirici əlavə kimi 7-10% Al₂O₃-ə malik olar, onun tərkibində SiO₂ 89%-ə qədərdir.

Slikogelin digər polyar adsorbentlərlə- γ- Al₂O₃, seolitlər ilə müqayisədə aşağıdakı üstünlüklərə malikdir:

- aşağı (100-200°C) regenerasiya temperaturu və bununla əlaqəli olaraq aşağı enerji məsrəfləri
- geniş intervalda verilmiş struktur xarakteristikasına malik slikogellərin sintez imkanı;

- aşağı maya dəyəri;
- yüksək mexaniki möhkəmlik.

Polyar adsorbentlərdə o cümlədən slikogeldə dipol momenti və ya dielektrik sabiti nə qədər yüksək olursa onlarda adsorbsiya etmə qabiliyyəti bir o qədər yüksək olur. Slikogel səthinin aktiv mərkəzləri güclü olaraq qətranlarla, neft fraksiyalarının heteroatomlu komponentləri ilə spesifik qarşılıqlı təsirdə olur. Həmçinin çoxnövəli arenlər də slikogel üzərində yaxşı adsorbsiya olunur, bir aromatik həlqəlilər bir az zəif və daha çox zəif- alkanlar və sikloalkanlar.

Slikogellər seçici olaraq doymuş karbohidrogenlər ilə qarşıqdan doymamış karbohidrogenləri sorbsiya edir. Lakin ayrılma prosesi desorbsiya mərhələsində olefinlərin polimerləşməsi və slikogelin koklaşması nəticəsində mürəkkəbləşir (çətinləşir).

Parafinsizləşdirilmiş yağ distillatlarının qətran və çoxhəlqəli arenlərin qalıqlarından son təmizləmək üçün Ümum İttifaq Elmi Tədqiqat Neft Emalı İnstitutunda fasiləsiz son təmizləmə üsulu işlənilib hazırlanmışdır.

1969-cu ildə SSRİ-də 250-360°C-də qaynayan maye parafinlərin (tərkibində 2-3% kütlə arenlər olan) aromatisizləşdirilməsi üçün sənaye qurğusu işə salınmışdır.

Bircinsli olmayan məsaməli polyar adsorbentlərə ağardıcı gillər də aiddir və onun tərkibi belədirki, %:

SiO₂ - 40-72%, Al₂O₃ - 5-33%, Fe₂O₃ 1-15%, CaO-7%-ə qədər, MgO-8%-ə qədər, qələvi və digər metalların oksidləri 4-15. Gillər 20%-li H₂SO₄ ilə işlənməklə aktivləşdirilir, bu zaman kalsium, maqnezium, alimium və digər metal oksidləri qismən və ya tam kənarlaşdırılır, bu halda xüsusi səth və məsamələrin həcmi artır.

Aktiv gillər amerika firması GTC-nin texnologiyası ilə ekstraksiyalı rektifikasiya ilə alınan aromatik karbohidrogenləri doymamış karbohidrogenlərin izlərindən təmizləməsində istifadə olunur. Bərk parafinin keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq üçün MMC “Ufa NgZ”-da tatalayev yatağının gili əsasında xırda disperslikli adsorbent istifadə olunmuşdur.

Yağların qətranlardan və digər arzuolunmaz əlavələrdən adsorbsiyalı son təmizləməsi sənayedə iki üsulla aparılır:

- incə xırdalanmış ağardıcı gil ilə kontakt təmizləmə ilə
- qranullaşdırmış adsorbent təbəqəsindən keçməklə filtrləmə.

Kontakt təmizləmə yağı incə üyüdülmüş gil ilə 150-220°C-də və 20-25 dəqiqə kontakt müddətində aparılır. Sonra qaynar suspenziya qızdırıcı-kontakt bölməsindən filtrləmə bölməsinə verilir və orada disk və çərçivə filrlərdə adsorbent təmizlənmiş yağından ayrılır. Üsulun üstünlükləri aşağıdakılardır: prosesin temperaturunu və adsorbent/yağ nisbətini dəyişməklə təmizləmə imkanı; prosesin fasiləsizliyi

Üsulun qüsurları: adsorbentin regenerasiyasının olması, adsorbent ilə təbii yağın itməsi, temperatur artdıqda təbii alümosilikatlar iştirakı ilə krekinq səbəbindən yağın qismən parçalanması.

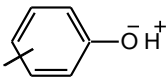
Perkolyasiya - yağın tərپənməz və ya hərəkət edən dənəvər adsorbentdən yağın filtrlənməsi. Üsulun üstünlüyü odur ki, təmizləmə yumşaq temperaturda (20-100°C) aparılır və nəticə olaraq xammalın parçalanması baş verir. Amma proses kifayət qədər mürəkkəbdir. Fasiləli şəkildə filtrləmənin sonunda yağ qalıqlarına malik adsorbent ağır benzin ilə yuyulur, su buxarı ilə buxarlandırılır, sonra işlənmiş adsorbent boşaldılır və yenisi ilə əvəz olunur.

Yağların adsorbsiya ilə yekun təmizləməsinin fasiləsiz prosesi ənənələrinin ölçüləri 0,25-0,8 mm olan və hərəkət edən alümoslikat fraksiyası istifadə etməklə aparılır. Həllədiçi yağın özüllüyünü azaltmaq üçün lazımdır, yuma mərhələsində isə desorbent rolunu oynayır. Adsorbent fasiləsiz olaraq oksidləşdirici regenerasiyaya məruz qalır.

Polimer adsorbentlər sintetik üzvi materiallar (iondəyişdirici qətranlar, ionitlər) ionogen və (və ya) kompleksmələgətirici qrupa malikdirlər. İonitlərin strukturu matrisaya (karkasa) malikdir ki, ona ionogen qruplar birləşmişdir.

Mübadilə olunan ionlarının yükünün işarəsinə görə kationdəyişdirici qətranlar – kationitlər, aniondəyişdirici qətranlar – anionitlər və amfoter iondəyişdirici qətranlar – amfolitlər fərqləndirilir. Amfolitlərdə eyni zamanda həm turş, həm də əsasi qruplar olur.

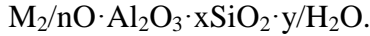
Dissosasiya qabiliyyətindən asılı olaraq qüvvətli turş xassəli kationdəyişdirici qətranlar (məsələn, SO_3H^+ qruplu), orta turş

qruplu ($\text{P}(\text{O})(\text{R})\text{O}^-\text{H}^+$), zəif turş qruplu (COO^-H^+ , ) , həmçinin güclü əsasi ($\text{N}^+(\text{R}_3)\text{OH}^-$, $\text{N}^+(\text{R}_2)\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$), orta və zəif əsaslığa malik aniondəyişdirici qətranlar ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ qruplu) fərqləndirilir.

Polimer karkasın strukturuna görə iondəyişdirici qətranlar xirda məsaməli və ya gel, makroməsaməli və makrotorlu polimerlərə ayrılır.

15.2. neft fraksiyalarının və neft məhsullarının seolitlər üzərində adsorbsiya ilə ayrılması

Seolitlər aşağıdakı tərkibə malikdir:



M-qələvi və ya qələvi torpaq metallar (Na, K, Mg, Ca, Ba, Sr); n-metalın valentliyi; x-gilli torpaq modulu olub onun ədədi qiyməti seolitın kristallik tipinə təsir edir: A(x=2), X (x=2.2-3.3), Y (x=3.1-6.0), M (x=0-10).

Seolitın karkas strukturu SiO_2 və AlO_4 tetraedrlərindən ibarətdir ki, onlar qəfəsin-kubooktaedrin əsas nüvəsini təşkil edir. Si^{4+} -in Al^{3+} ilə əvəzlənməsi qəfəsin qalıq mənfəi yüklənməsinə səbə olur ki, bu da qələvi və ya qələvi torpaq metalların kationları ilə neytrallaşdırılır ki, bu kationlar da qəfəsin daxili boşluqlarında yerləşirlər.

A tipli seolitlərdə qonşu kubooktaedrlərin S^{4+} və Al^{3+} ionları dörd oksigen birləşirlər, X-tipə seolitlərdə isə altı oksigen ionlarından. Kiçik vahidinin daxili həcmi A və X tip seoditlər üçün eynidir.

Böyük məsamələr (boşluqlar)-kubooktaedrlər və oksigen körpüləri arasındakı fəzalar da öz ölçülərinə görə müxtəlif seolitlər üçün az fərqlənirlər. Əsas fərq böyük boşluqların giriş pəncərələrindədir. A tip seolitlərin böyük boşluqları öz aralarında səkkiz üzvlü oksigen pəncərələri ilə birləşirlər, tip seolitlərin pəncərələri isə 12 oksigen ionuna malikdir və böyük diametri ilə fərqlənir. Giriş pəncərələrinin diametri həmçinin seolitın tərkibindəki metalın təbiətindən də asılı olur.

Seolitlərin Rusiya təsnifatına görə əsasən qəfəsə daxil olan

kation və kristallik qəfəsin tipi göstərilir. ABŞ seolitlərinin markalarında və bir sıra digər ölkələrin seolitlərinin markalarında giriş pəncərələrinin diametri (A° ilə) və qəfəslərin tipi göstərilir. X-tip seolitlərin pəncərələrinin səmərəli diametrləri haqqında müxtəlif tədqiqatçıların məlumatları əsaslı dərəcədə fərqlənirlər (cədvəl 15.1).

Cədvəl 15.1.

Müxtəlif markalı seolitlərin giriş pəncərələrinin səmərəli diametrləri

Təsnifat üzrə seolitlər		d, nm	Təsnifat üzrə seolitlər		d, nm
Rusiya	ABŞ		Rusiya	ABŞ	
K A	3A	0,3	Na M	6M	0,6
Na A	4A	0,4	Ca X	10X	0,8*
Ca A	5A	0,5	Na X	13X	0,9*

Qeyd: Akademik M.M.Dubinin məlumatlarına görə.

Müxtəlif maddələrin molekullarının kritik diametrləri cədvəl 15.2-də verilir.

Molekulların kritik ölçülərinə və seolitlərin giriş pəncərələrinin ölçümlərinə uyğun olaraq seolitlər aşağıdakı maddələri sorbsiya edir:

KA – He, H₂, H₂O;

NaA – təsirsiz qazlar CH₄, C₂, C₃H₆ karbohidrogenlər, CO₂, CS₂, H₂S, CH₃OH, NH₃, CH₃CN, CH₃NH₂, CH₃Cl, CH₃Br;

CaA – n-alkanlar, C₂H₅OH, C₂H₅Cl, C₂H₅Br, CH₂Cl₂, CH₂Br₂, (CH₃)₂NH, CH₃J;

CaX – şaxəli alkanlar və spirtlər, benzol sikloheksan və onların aşağı analoqları; NaX - 1,3,5,-trietilfenol, 1,3 dixlor benzol)

Müxtəlif maddələrin kritik diametrləri; A°

Maddə	Dkr	Maddə	dkr
Inert qazları:		Sənaye qazlarının	
Helium	2,0	komponentləri:	
Neon	3,2	Hidrogen	2,4
Arqon	3,8	Oksigen	3,4
Kripton	3,9	Azot	3,7
Ksenon	4,4	Karbon sulfid	3,7
Karbohidrogenlər:		Azot oksidləri	5,0
Metan	3,8	Karbon mono oksid	2,8
Etan	4,0	Karbon dioksid	3,1
C _{3+n} -alkanlar	4,9	ammoniak	3,6
Izobutan	5,6	Su	2,7
Izopentan	5,6	Oksigenli üzvi birləşmələr:	
Neopentan	6,9	Metanol	4,0
Etilen	4,0	Etanol	4,7
Propilen	4,0	1-butanol	5,8
1-buten	4,9	Sirkə turşusu	5,1
Asetilen	2,4	Diebil efiri	5,1
Sikloheksan	6,1	Asetaldehidtilen oksid	4,4
Benzol	6,0	Digər maddələr:	4,2
Toloul	6,7	Brom	3,9
1,3,5-trietilbenzol	8,2	Xloroform	6,9
		Tripopilamin	9,1
		Perflüor tributilamin	11,5

Seolitlərin alınma prosesi, məsələn, NaA və NaX seolitləri üçün aşağıdakı mərhələlər malikdir.

- alüminium hidroksidi qaynayan natrium hidroksid məhlulunda həll etməklə natrium alüminat məhlulu hazırlamaq,
- silikat-parçalarını ifrat isti buxar ilə yenidən bişirmək;
- hidrogel kristallaşdırılır

Sonra əmələ gələn seolit kristalları qələvi artığın yumaq üçün yuyulur, gil tozu ilə qarışdırılır, dənəvərləşdirilir, qurudulur və dənələr közərdilir.

Kalsium formasında seolit alarkən qələvinin artığı kənarlaşdırıldıqdan sonra seolit kristalları kalsiumxlorid məhlulu ilə işlənir və duzu kənarlaşdırmaq üçün onlar yuyulur.

Seolitlər polyar adsorbentlərdir, odur ki, onları istifadə etməklə maddələrin adsorbsiya ilə ayrılmasını təkcə molekulyar ölçülər əsasında yox, həm də müxtəlif polyarlıq dərəcəli və doymamışlıq əsasında da aparmaq olar. Polyar maddələrin, alkadienlərin və alkinkərin kritik diametrləri hətta pəncərələrin diametrindən bir qədər çox ola bilər.

Seolitlər ən çox selektiv olan adsorbentlərdir. Binar sistemlərin 25°C-də yüksək ayrılma əmsalı bunu təsdiq edir (ikinci komponent yaxşı sorbsiya olunur). Etan-etilen 12,7, etilen-propilen-13,0, etilen-CO₂ 3,6, CO-etilen-40,0, etilen-asetilen 13,2, propan-propilen 17,0.

Adsorbsiyanın orta istiliyi CaA seoliti üzərində müxtəlif maddələr üçün müxtəlifdir, kCoul/mol: CO₂-32.68, n-butan-44, butilen-58.66, su-75.42.

Suyun seolit üzərində yüksək adsorbsiya istiliyi güclü spesifik qarşılıqlı təsir olduğunu sübut edir. Odur ki, seolitlər qazların və

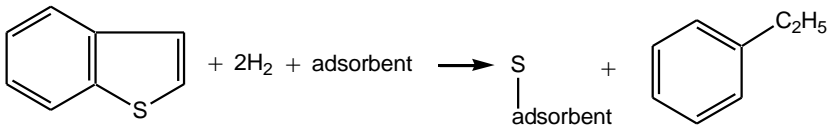
neft məhsullarının yaxşı quruducularıdır. Doymamış karbohidrogenlərin (etilen, butilen, butadien, stirol və s.) qurudulması KA seoliti ilə, propilenin qurudulması və eyni zamanda izopropil spirtindən ayrılması NaX seoliti ilə aparılır.

Trasnformator yağının NaA seoliti ilə qurudulması üçün adsorbsiya qurğusu mövcuddur. Seolitlər üzərində adsorbsiya ilə neft məhsullarının təmizlənməsinin seçiciliyi aşağıdakı qaydada dəyişir:



Siklik kükürlü birləşmələr benzin fraksiyasından yalnız X tip seolit ilə ayrılır.

Lakin, 2000-ci illərin əvvəllərində ABŞ-ın **Phillips Petroleum** şirkəti **S-Zorb** hidroadsorbsiya prosesini işləyib hazırladı. Bu proses adsorbent kükürdü kükürlü birləşmə molekulundan HS əmələ gəlmədən unikal ayırma qabiliyyətinə əsaslanır.



Proses içərisində P=1,9-3,35 MPa təzyiqdə və T+370-427 °C-də psevdosıxılmış adsorbent təbəqəsi üzərində dizel yanacağını təmizləyərkən həyata keçirilir. Redaktorun yuxarisından kükürdün miqdarı az olan məhlul çıxır, kükürd isə adsorbent üzərinə çökür. İşlənmiş adsorbent reaktorundan çıxarılır və pnevmonəqledici ilə regeneratara verilir və orada kükürd hava oksigen ilə SO₂-yə oksidləşdirilir, regeneratordan çıxan qazlar qələvi ilə yuma və ya klous qurğusuna göndərilir. Regenerasiya olunmuş sorbent hidrogen

ilə işlənir, bundan sonra reaktora qaytarılır.

Lakin, **S-Zorb** texnologiyasının istifadəsi görünür ki, yalnız dizel yanacağına yekunlaşdırıcı təmizləməsində istifadə edildikdə səmərəli və qənaətcil olur. Bunun üçün digər üsullarla kükürdün miqdarı 0,1-0,2% kütlə olan dizel yanacaq istifadə olunmalıdır.

Seolitlər üzərində kükürddən təmizləmə əsasən yüngül fraksiyaların təmizlənməsi üçün tətbiq oluna bilər.

C_{6+} və digər əlavələr (dietilen qlikol, dietanol amin) olduqda seolitə dönməz koklaşması baş verir.

CaA tip seolitlər üzərində adsorbsiya düzqovulma benzini hidrotəmizləmədən keçdikdən sonra n-parafinlərin ayrılması üçün istifadə olunur. Bu məqsədlə bir neçə proses yaradılıb. **“Molek”**, **“İzosiv”**, **“Enorb”**, **“Pareks”**.

“Moleks” maye fazada seolit psevdosıxılmış təbəqəsində C_{10} - C_{23} n-alkanları ayırmaq üçün istifadə olunur. Desorbent olaraq n-pentan istifadə olunur.

“İzosiv” prosesi Yunion Karbayd şirkəti tərəfindən işlənilib hazırlanmışdır, 0,4-0,6 MPa n-alkanların n-heksan ilə adsorbsiya və desorbsiya rejimində 4 aparat, oksidləşdirici regenerasiya rejimində isə bir aparat işləyir.

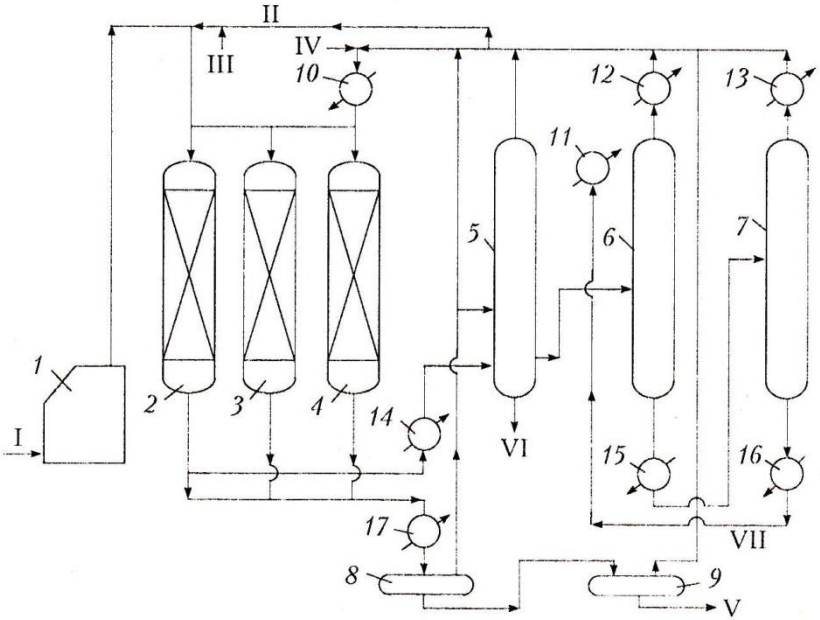
“Enorb” prosesi 1-1,2 MPa təzyiqdə, 330°C temperaturda, qaz fazada aparılır. Durulaşdırıcı və desorbent kimi ammoniak istifadə olunur. “Pareks” prosesi Almaniyada yaradılıb və 180-305°C qaynama temperaturuna malik düzqovulmuş və sonra hidrotəmizlənməmiş fraksiyadan CaA seoliti üzərində C_{10} - C_{20} , n-alkanların ayrılması üçün həyata keçirilir (proses qaz fazada aparılır).

Proses hidrogenə malik qazın xammala $300-350 \text{ nm}^3 : 1 \text{ m}^3$ nisbətində dövr etməsi şəraitində, 380°C-də və 1-12 MPa təzyiqdə

aparılır. Desorbent kimi ammoniak istifadə olunur. 400 nm^3 ammoniak: 1 m^3 xammal nisbəti saxlanılmaqla ammoniak dövr edir.

Hidrogenli qaz əvvəldən qazhalında karbohidrogenlərdən denormalizat ilə absorbsiya etməklə təmizlənin. Sonra incə kükürdsüzləşdirmə reaktorunda sink oksiddən buraxmaqla H_2S -dən təmizlənin. Hidrogen ilə reaksiyaya cəlb etməklə CO və CO_2 -ni metana çevirməklə onlardan təmizlənin.

MMC “KİNEF”-in “Pareks” qurğusunun texnoloji sxemi şəkil 15.1-də verilir.



Şəkil 15.1. “Pareks” prosesinin prinsiplial sxemi:

1- soba; 2-4- adsorberlər; 5-Yuma kalonu; 6,7- qazsızlaşdırma kalonları; 8,9- separatorlar; 10,15,16- pızdırıcılar; 11-14, 17-soyuducular.

I-xammal; II-dövr edən hidrogenli qaz; III- təzə hidrogenli qaz; IV-desorbisiya edən qaz; V-n-alkanlar; VI-parafinsizləşdirilmiş məhsul; VII-yumakalonuna qaytarılan su.

Hidrotəmizlənmiş kerosin-qazoyl fraksiyası dövr edən hidrogenli qaz ilə qarışdırma qovşağına verilir. Alınan qarışıq boruvari sobadan keçməklə adsorberlərdən birinə (2) daxil olur, eyni zamanda 3,4 desorberlərin də n-alkanların desorbisiyası aparılır. Denormalizat, hidrogenli qaz və desorbentin (ammoniakın) qalıq hissəsi qarışığı 14-cü soyuducudan keçərək yuma kalonuna daxil olur və burada ammoniak su ilə udulur, aşağıdan denormalizat çıxarılır, yuxarıdan isə hidrogenli qaz kompressor ilə dövrü sistemə sıxılır ki, xammal ilə qarışsın.

Amoniak ilə doymuş su yuma kalonunun (5) aşağı hissəsindən çıxaraq 6-7 kalonlarında qazsızlaşdırılır və bundan sonra su 5-ci kalona qaytarılır. Desorbisiya olunmuş N-alkanların və ammoniakın qarışığı soyuducudan (17) keçərək yüksək təzyiqli (8) və aşağı təzyiqli (9) separatorlara daxil olur. N-alkanlar aromatik karbohidrogenlərdən oleum ilə təmizlənməyə göndərilir. Separatorlarda ayrılmış və qazsızlaşdırma kalonlarından ayrılan ammoniak istilikdəyişdiricilərdə və sobalarda və 3 desorberdən ikisində n-alkanların desorbantı kimi qaytarılır.

“Texaco” firması karbohidrogenlərin izomerləşməsi və izomerləşmə məhsulunun CaA seoliti üzərində adsorbisyalı denormalaşdırılması proseslərini birləşdirən kombinə olunmuş proses işləyib hazırlamışdır. Burda CaA seoliti ilə n-alkanların adsorbisiyası qurğusunda 96-153°C-də qaynayan düzqovulma fraksiyasından buxar fazada n-alkanların (C₇-C₁₀) ayrılması texnologiyası həyata keçirilib (**Britiş Petroleumun texnologiyası**). Təmizlənən fraksiyada n-alkanların qalıq miqdarı 5%, desorbatda 99,% olur n-alkanlardan təmizlənmiş fraksiyanın tədqiqat üsulu ilə oktan ədədi təmizlənmiş fraksiyanın oktan ədədinə nəzərən 15-17 punkt yüksək olur.

Bir sıra sənaye qurğularında, o cümlədən Rusiya Federasiyasında Omsk və Ufada iki kompleksdə aromatik karbohidrogenlərin istehsalı qurğularında ksilollar qarışıqından p-ksilolun ayrılması texnologiyası tətbiq olunur. Proses seolitın hərəkətsiz təbəqəsi üzərində, maye fazada, 120-180°C temperaturda aparılır. Texnologiya UOP firması tərəfindən işlənib hazırlanıb. P-ksilolun adsorbsiyası üçün ən yaxşısı BaY seoliti və ya X və kalsium formalarının Bail kütlə nisbətlərinin 5-dən 35-əqədər olduğu formadır. Desorbent kimi toloul istifadə olunur.

NaX və CaX təbii və sintetik seolitlər reaktiv yanacaqlarının merkaptansızlaşdırılması üçün təklif edilib. Merkaptanın təmizlənmə dərəcəsi 94-97%-ə çatır. Bununla da reaktiv yanacaqların korroziya aktivliyi azalır və termiki stabilliyi artır.

Məsaməli strukturun bircinsliliyinə görə seolitlər karbon molekulyar ələklərə bənzəyir.

İSTİFADƏ OLUNMUŞ ƏDƏBİYYAT

1. С.В.Вержичинская, Н.Г. Дигуров, С.А.Синицин. Химия и технология нефти и газа. Москва, Форум, 2014, 416 с.
2. В.Е.Агабеков. В.К.Косяков. Нефть и газ. Технологии и продукты переработки. Ростов на Дону: Феникс, 2014, 458 с.
3. А.А.Гайле, В.В.Колесов, В.Н.Чистяков, Ю.А.Цхециане, Б.М.Сайфидинов. Малотоннажная переработка нефти, газа и газоконденсата. Санкт-Петербург. Химиздат, 2010, 336с.
4. А.А.Гайле, В.Е.Сомов. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. Санкт-Петербург, Химиздат, 2012. 376 с.
5. Сириндер Паркаш. Справочник по переработке нефти. Москва, ООО «Премиум Инженеринг», 2012. 776 с.
6. П.Г.Баннов. Процессы переработки нефти. Часть 2. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 2001, 415 с.
7. В.Д.Рябов. Химия нефти и газа. М.: ИД «ФОРУМ». 2009, 336 с.
8. Е.Ш.Абдуллаев Научные основы и технология процесса депарафинизации нефтепродуктов раствором карбамида в изопропиловом спирте. Баку, Издательство-полиграфическое объединение «Азербайджанская энциклопедия», 2000. 236 с.
9. В.М.Капустин, М.Г.Рудин Химия и технология переработки нефти. М.: Химия, К.20. 2013, 496 с.
10. V.M.Abbasov, H.C.İbrahimov, S.R.Nasıyeva, S.Ə.Məmmədhanova, E.Ş.Abdullayev, F.Ə.Əmirov Neft və qaz emalı proseslərinin kimyası və texnologiyası. Bakı, Elm. 2014. 408 с.

MÜNDƏRİCAT

	Səh.
Giriş. Fənnin məzmunu, neft emalı sənayesində rolu və perspektivləri haqqında.	3
I. Neft məhsullarının tərkibində olan arzuolunmaz birləşmələrin xüsusiyyətləri, onların mənfi təsirlərinin elmi əsaslandırılması.	10
II. Neft məhsullarının təmizlənməsi üsulları haqqında ümumi izahatlar.	11
III. Neft məhsullarının kimyəvi proseslərin tətbiqi ilə təmizlənməsi.	25
IV. Hidrotəmizlənmə prosesi, onun fiziki və kimyəvi cəhətdən əsaslandırılması. Yüksək özüllüklü yağ fraksiyalarının hidrokrekinqi. Yağ istehsalı üçün hidrokrekinq qurğusunun texnoloji sxemi.	30
4.1. Neft xammalının zənginləşdirilməsinin – katalitik hidrogenləşmə proseslərinin nəzəri əsasları və texnologiyaları	30
4.1.1. Hidrogenləşmə proseslərinin inkişafının tarixi haqqında qısa məlumat	30
4.1.2. Xammalın heteroüzvi birləşmələrinin hidrogenoliz reaksiyalarının kimyası, termodinamikası və kinetikası	32
4.1.3. Hidrogenləşmə proseslərinin katalizatorları və onların təsir mexanizmləri	37
4.1.4. Hidrogenləşmə proseslərinin idarə olunmasının əsasları	43
4.1.5. Neft fraksiyalarının hidrozənginləşməsinin sənaye prosesləri	49
4.1.5.1. Naftanın hidrokükürdsüzləşdirilməsi prosesi	51
4.1.5.2. Kerosinin hidrotəmizlənməsi	54
4.1.5.3. Qazoylun hidrokükürdsüzləşməsi	58
4.1.5.4. Neft qalıqlarının hidrozənginləşdirilməsi prosesləri	63
4.2. Neft xammalının katalitik hidrokrekinq prosesləri	68
4.2.1. Hidrokrekinq reaksiyalarının kimyası və mexanizminin xüsusilikləri, prosesin katalizatorları	69
4.2.2. Hidrokrekinq prosesinin əsas parametrləri	87
4.2.3. Benzin fraksiyalarının hidrokrekinqi	89
4.2.4. Məhdud miqdarda benzola və olefinlərə malik avtomobil benzinləri istehsalı üçün yeni texnoloji proseslər	90

4.2.5. Selektiv hidrokrekinq prosesi	92
4.2.6. Kerosin fraksiyasının hidroaromatiksizləşdirilməsi	94
4.2.7. Vakuum qazoylunun yüngül hidrokrekinqi	95
4.2.8. Vakuum distillatının 15 MPa təzyiqdə hidrokrekinqi	96
4.2.9. Yüksək özlülüklü yağ xammalının hidrokrekinqi	98
4.2.10. Qalıq xammalın hidrokrekinqi	99
V. Turşu və qələvilərlə təmizlənmə prosesləri haqqında qısa məlumatlar.	102
VI. Neft məhsullarının fiziki proseslərin tətbiqi ilə təmizlənməsi.	105
6.1. Baza yağlarının adsorbsiyalı təmizlənməsi	106
VII. Seçici həlledicilərlə neft məhsullarının təmizlənməsi. Yağların turşularla təmizlənmə prosesinin müxtəlif texnoloji variantları. Yağların fenol ilə təmizlənməsi.	109
VIII. Yağların turşularla təmizlənməsi prosesi	112
IX. Yağların fenol ilə təmizlənməsi	114
X. Qudronun maye propan və fenol cütüyü ilə təmizlənməsi	118
XI. Neft qalıqlarının propanla asfaltsızlaşması prosesi. Prosesin elmi əsasları, bir və iki pilləli asfaltsızlaşma qurğusunun texnoloji sxemlərinin müqayisəli izahı.	121
XII. Neft məhsullarının parafinsizləşdirilməsi. Prosesin elmi əsasları haqqında. Yağ fraksiyalarının seçici həlledicilərlə parafinsizləşdirilməsi qurğusunun texnoloji cəhətdən əsaslandırılması. Prosesə təsir edən faktorların müqayisəli izahı.	128
12.1. Həlledicilərlə aşağıtemperaturlu parafinsizləşdirmə prosesinə təsir edən əsas faktorlar	130
12.2. Həlledicilərlə aşağıtemperaturlu parafinsizləşdirmə qurğusunun texnoloji sxemi	135
12.2.1. Ketontoluol məhlulunda selektiv təmizləmə rafinatının parafinsizləşdirilməsinin texnoloji sxemi	136
12.2.2 Ketontoluol məhlulda aşağı temperaturlu dərin parafinsizləşdirmə	140
12.2.3. Propan məhlulunda parafinsizləşdirmə	141
12.2.4. Dixloretan-metilenxlorid məhlulunda parafinsizləşdirmə	143
XIII. Neft məhsullarının karbamidlə parafinsizləşdirmə prosesi. Karbamidlə parafinsizləşdirmə qurğusunun texnoloji sxeminin izahı.	145

13.1. Karbamidin aktivləşdiriciləri, həllediciləri və onların təsir mexanizmi	147
13.2. Sənaye prosesinin texnoloji sxemi	151
13.2.1. Karbamid ilə parafinsizləşdirilmənin sənaye qurğusu	151
13.2.2. İzopropil spirti –su qarışığında karbamid məhlulu ilə dizel yanacaqlarının parafinsizləşdirilməsi qurğusunun (64-2M) texnoloji sxemi	156
13.2.3. Karbamidin izopril spirtində məhlulu ilə dizel distillatının parafinsizləşdirilməsi prosesinin yeni modifikasiyası	167
XIV. Karbamidin izopropil spirti məhlulunda az özlülü yağ fraksiyalarının parafinsizləşdirilməsi	183
XV. Neft məhsullarının adsorbsiya üsulu ilə təmizlənməsi. Prosesin elmi əsaslandırılması.	196
15.1. Neft məhsullarının qeyri bircins məsaməli adsorbentlər üzərində ayrılması	198
15.2. neft fraksiyalarının və neft məhsullarının seolitlər üzərində adsorbsiya ilə ayrılması	204
İstifadə olunmuş ədəbiyyat	213

Çapa imzalanmışdır: 02.10.2015.

Kağız formatı: 60x84 ¹/₁₆

Çap vərəqi 14. Tiraj 200.

Qiyməti müqavilə ilə.