

UOT 665.777.4.66.094.173.

**MAZUTUN HİDROKREKİNGİ PROSESİNDE İSTİFADƏ EDİLƏN KEÇİD  
METALLARI İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ HALLOZİT  
KATALİZATORLARININ FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ**

**G.S. Muxtarova, A.B.Həsənova, S.F. Əhmədbəyova, A.D. Quliyev,  
H.C. İbrahimov, V.M. Abbasov**

*AMEA Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu*

*AZ 1025, Bakı, Xocalı prospekti, 30;*

*Fax: (+99412) 490-24-76 E-mail: [gulermuxtarova@yahoo.com](mailto:gulermuxtarova@yahoo.com)*

*Məqalədə mazutun hidrokrekingi prosesində istifadə edilən keçid metalları ilə modifikasiya olunmuş təbii alümosilikat - hallozit katalizatorlarının quruluşlarının müxtəlif fiziki-kimyəvi üsullarla tədqiqindən bəhs edilir. Hallozit Ni, Co, Mo metalları ilə ion-dayışmə və həndurma üsulu ilə modifikasiya olunub və nümunələrin faza tərkibi müəyyən edilmişdir. Termogravimetrik, differensial termiki gravimetriya analiz metodları vasitəsilə təbii və 5%Ni, 5%Co ilə modifikasiya olunmuş hallozitin termiki parametrləri öyrənilmişdir. Tədqiq edilən katalizator nümunələri suspensiya şəklində mazutun hidrokrekingi prosesində (400-450 °C, 0.5-6 MPa, katalizatorun miqdarı 2.5 % olmaqla) istifadə edilmiş və 80-85 % həcm açıq rəngli neft məhsulları (benzin, dizel fraksiyaları) alınmışdır.*

*Açar sözlər: suspenziyadırılmış katalizator, mazut, alümosilikat, hallozit, keçid metalları, benzin fraksiyası, dizel fraksiyası.*

**DOI:** <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-4-537-543>

## GİRİŞ

Neft emalı sənayesinin əsas inkişaf istiqamətlərindən biri ağır neft qalıqlarını - mazutu məqsədli surətdə emala cəlb etməkə neftin emal dərinliyini yüksəltməkdən ibarətdir. Bu, müasir neft emalı sənayesinin qarşısında duran ən aktual və mürəkkəb problemlərdən biridir.

Ağır neft qalıqlarının emal edilməsində termiki və termooksidləşdirici metodlar yetəri imkanlara malik deyildir və bu proseslər nəticəsində alınan məhsulların keyfiyyəti müasir tələblərə cavab vermir. Yüksek keyfiyyətli mühərrrik yanacaqları almaq üçün ənənəvi hidrokreking prosesləri çox effektiv olmasına baxmayaraq, yüksək təzyiq altında (20-30 MPa) aparılır [1-2]. Ağır neft qalıqlarının tərkibində olan asfalt-qatran, ağır metal-üzvi və azotlu-kükürdlü heteroatom birləşməleri katalizatorun zəhərlənməsinə və bunun nəticəsində onların tez sıradan çıxmasına səbəb olduğundan, ağır neft qalıqlarının əvvəlcədən hazırlanma proseslərinin - asfalsızlaşdırma, hidrokükürdstüzləşdirmə, metalsızlaşdırma və

s. aparılması tələb olunur. Bununla yanaşı, ağır neft qalıqlarının dərin emalı proseslərində hidrogenləşmə prosesinə ilk növbədə yüksək molekullu birləşmələr məruz qaldıqlarından və onların molekullarının ölçüləri geniş mikro- və makroməsaməli sistemlərinə malik adı stasionar katalizatorların məsamələrinin maksimal ölçülərində böyük olduğundan, emal zamanı onların katalizatorların səthlərinin qismən örtməsi nəticəsində katalitik mərkəzlərin aktivliyinin və səmərəliliyinin azalması baş verir. Bu səbəbdən də ağır neft qalıqlarının dərin emal proseslərində istifadə olunacaq katalizatorlar uzun müddətli yüksək aktivliyə, daim yeniləşən səthə malik olmalıdır.

Ağır neft qalıqlarının xammalda suspensiya şəklində bərabər paylana bilən, yüksək dispersli katalizatorlardan istifadə etməklə hidrokonversiyası, ənənəvi heterogen katalizatorların üzərində aparılan proseslərə müqayisədə daha yüksək aktivliyə malik olub, koksun praktiki olaraq yaranmaması ilə ilə xarakterizə oluna bilər. Yeni katalitik sistemlərin sintezi, onların iştirakı ilə birbaşa,

əşyaların təzyiqlərdə, xüsusi texnoloji üsul və proseslərdən istifadə etməkə qədərən hidrokonversiyasını effektiv həyatə keçirməye imkan verən yeni texnologiyaların işlənilib hazırlanması istiqamətində aparılan tədqiqat işləri aktuallığını ilə fərqlərin və praktiki əhəmiyyəti malikdir [3-5].

## Təqdim olunan məqalədə neftin emalının

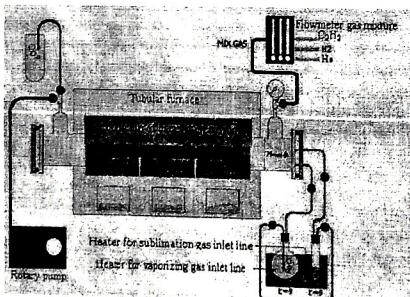
## TƏCRÜBİ HİSSƏ VƏ NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

Katalizatorların hazırlanması üçün təbii hallozitdən (Türkiyə),  $\text{CoCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_5$  birləşmələrdən istifadə edilmişdir.

Katalizatorun hazırlanması için hallozit  $200^{\circ}\text{C}$ -da 2 saat muddətindən qurudulur. Sonra qurudulmuş hallozitin məsəmalarında yerləşmiş metal qarışıqlarını kənar etmek üçün (100 qram) 2.5N HCl məhlulu ilə işləşdirilir. Bunun üçün hallozit 1:10 mol nisbətində HCl məhlulu ilə qarışdırıcı ilə 6 saat muddətində bircinc qarışq alıñuna qədər qarışdırılır. Proses başa çatdırıldığın sonra məhlul xlor ionları tam kənar edilən qədər su ilə yuyulur və  $100^{\circ}\text{C}$ -da qurudular. H-forma hallozit 1:10 mol nisbətində metal xloridin suda məhlulu ilə qarışdırılır.  $90^{\circ}\text{C}$ -da 6 saat muddətində emal edilmişdir.

Metalların hallozita daxil edilməsi həndurulma və ion mübadiləsi üsulu ilə aparılmışdır. Alinan nümunələr CVD (chemical vapor deposition) qurğusunda  $850^{\circ}\text{C}$ -da 4 saat muddətində argon mühitiñdən piroliza uğradılmışdır. Şəkil 1-də piroliz qurğusunun sadə sxemi verilmişdir.

Piroliz qurğusunun işinçini aşağıdakı kimidir: piroliz üçün hazırlanmış qarışq xüsusi qayıcıçıya yerləşdirilir və kvars borunun mərkəzində qoyulur. Qurğuda vakuum yaradıldıqdan sonra argon qazı buraxılır və temperatur qoşulur.



Şek. 1. Qaz fazadan kimyəvi çökdürmə üsuluna əsaslanan piroliz qurğusunun sadələşdirilmiş sxemi

Rentgen faza analizine əsasən həpdurma üsulu ilə hazırlanan nümunələrin faza tərkibi müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki,

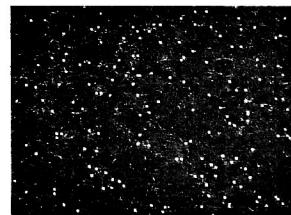
Mo/halloysit nümunesi esasen  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ,  $\text{MoO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fazlarından ibarətdir (cədvəl 1).

**Cədvəl 1.** Mo/hallozit nümunəsində elementlərin miqdarı

Elementlər	% küt.	% atom
O	50.52	66.29
Al	19.54318	15.05
Si	22.846	17.07
Mo	7.291	1.60

Halzozit, Ni/halzozit ve Mo/halzozit nümunelerinde metalların miktarı az olduğundan, verilmiş nümunelerin diffraktogramlarında müvafiq metalları müşahide etmek mümkün olmamıştır. Verilmiş nümunelerin səth sahəsinin X-ray photoelectron spectroscopy analizi ilə təsdiq olunmuşdur ki, modifikasiya olunmuş halzozit katalizatorunda metallar eşasen oksid şəklində səthdə yerləşmişdir. Mo/halzozit nümunəsinin diffraktogramında 39; 43; 49; 53-54; 61; 65 bucaqlarında piklərin aşkarlanması  $\text{MoO}_2$  fazasının olduğunu göstərir. Ni/halzozit

nümunəsinin difraktoqramında isə 40; 47 bucaqlardakı piklər NiO fazasına uyğundur.



**Sek 2** Hallozit nüümunasında Mo elementinin pavlanması

Heterogen kataliz proseslerinde katalizatorların sah parametrları asas göstəricilərdən olduğundan, "BELSOR" cihazı vasitəsilə azotun izotermik adsorbsiyası asasında nümunələrin məsamə - struktur xüsusiyyətləri öyrənilmiş və xüsusi sahı təyin edilmişdir. Analizin nəticələrinə əsasən Ni/hallozit nümunəsinin xüsusi sahı ( $S_{BET}$ ) =  $392 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , məsamələrin orta diametri  $\text{sa}(d_p) 2.2 \text{ nm} \cdot \text{a}$ , məsamələrin ümumi hacmi  $\text{isa}(V_p) 0.2194 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}$  barəbadır. Co/hallozit nümunəsinin xüsusi sahı ( $S_{BET}$ ) =  $304 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , masamələrin orta diametri  $\text{sa}(d_p) 2.0 \text{ nm} \cdot \text{a}$ , masamələrin ümumi hacmi ( $V_p$ )  $0.1523 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}$ , Mo/ hallozit nümunəsinin xüsusi sahı ( $S_{BET}$ ) =  $314 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , masamələrin orta diametri  $\text{sa}(d_p) 2.1 \text{ nm} \cdot \text{a}$ , masamələrin ümumi hacmi ( $V_p$ )  $0.1654 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}$ , Mo,Ni/hallozit nümunəsinin xüsusi sahı ( $S_{BET}$ ) =  $219 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , masamələrin orta diametri  $\text{sa}(d_p) 2.3 \text{ nm} \cdot \text{a}$ , masamələrin ümumi hacmi  $\text{isa}(V_p) 0.1247 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  olduğu mətyəvə edilmişdir.

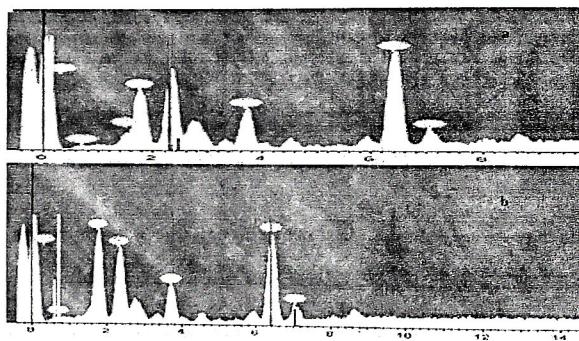
Tabii hallozitin ve onun Ni, Co elementleri ile modifikasiyalarının türkibi ve

xassələri müxtəlif fiziki metodlar vasitəsilə öyrənilmişdir.

Rentgenfluorescent (RFM) analiz metoduna vasitəsilə hədəf hallozit mineralının RF spektri hazırlanmışdır (Şək. 3). Bu məqsədə Horiba XGT-7000 rentgenfluorescent mikroskopu istifadə edilmişdir. Səthində elementlərin paylanması tədqiqi.

**Cədvəl 2.** Hallozit nümunələrinin səthində elementlərin paylanması

Nümunələrin adı	Elementlərin oksid şəklində miqdarı, %							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	NiO	CoO	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>
Təbii hallozit	18.73	67.48	4.08	-	1.66	6.43	1.09	0.54
Halloit (ion münbadilisi)	-	83.11	4.98	-	1.81	7.94	1.44	0.73
5%Ni+Halloit (ion münbadilisi)	-	70.73	21.43	-	1.26	5.0	0.94	0.63
5%Co+Halloit (ion münbadilisi)	-	67.76	2.70	22.92	1.02	4.58	0.71	0.31
5%Ni+Halloit (hopdurulma)	15.42	48.19	31.70	0.0	0.75	3.14	0.65	0.16
5%Co+Halloit (hopdurulma)	15.71	58.58	3.63	14.32	1.27	5.24	1.04	0.21



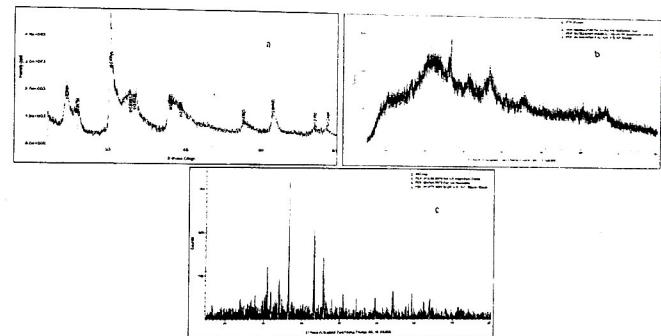
Şək.3. Təbii halloit (a) və HCl ilə emal edilmiş halloit (b) nümunələrinin RFM spektri

Analizin nəticələrinə əsasən, səthi təbaqədə Al və Si oksidləri üstünlük təşkil edən təbii halloit mineralını HCl məhlulu ilə emal etdiğdə Al oksid kristal hissəciklərin səthindən demək olar ki, tamamilə çıxarırlar. Ion münbadilisi üsulu ilə modifikasiya olunmuş halloitin səthində Al oksidləri Ni-, Co-oksidləri avaz edir. Cədvəldən görüldüyü kimi, NiCl<sub>2</sub> ilə modifikasiya olunmuş halloit kristallarının səthi əsasən 21.43% NiO-dən, 70.73 % SiO<sub>2</sub>-dən ibarətdir. CoCl<sub>2</sub> ilə modifikasiya olunmuş halloitda isə səthi təbaqə 22.92% CoO-dən, 67.76% SiO<sub>2</sub>-dən ibarətdir (Cədv. 2).

Təbii və hər iki üsulla modifikasiya olunmuş halloitin faza tərkibini təyin etmək

üçün rentgen-faza analiz metodundan istifadə edilmiş, faza tərkibi Bruker firmasının D2 PHASER diffraktometrində otaq temperaturunda, diffraktometrin rentgen filtrasıyan parametrləri 35kV və 25μA olan CuK<sub>α</sub> rentgen borusundan ( $\lambda=0.15418$  nm) istifadə edilməklə, 6-70° bucaqlarında piklərin aşkar edilməsi isə halloitin kristal qəfasına daşıl edilmiş NiO qəfasına uyğundur. Modifikasiya olunmuş halloit nümunələrinin RF spektrində 20=26.7-də müşahidə olunan intensiv pik SiO<sub>2</sub> kristallik qəfasının əmələ gəldiyini göstərir. Hopdurulma üsulü ilə modifikasiya edilmiş halloit nümunəsində struktur dayışıklılığı RF spektrindən aydın görünür. Nümunədə təbii halloitə xas olan piklərin intensivliyinin azalması və 20=31, 37, 45-də nikəl alüminat qəfası, 20=26-da alümosilikat qəfası qeydə alınmışdır.

Təbii halloitin RF spektrində 20=12, 20.5, 25, 35.6, 39, 68 olan xələr halloit mineralına münvafiqdir (Şək. 4, a) və bu nəticələr ədsəbiyyət məlumatlarına uyğundur. Hopdurulma yolu ilə 5% NiCl<sub>2</sub> ilə modifikasiya olunmuş (Şək. 4, b), HCl ilə emal edilmiş 5% NiCl<sub>2</sub> ilə modifikasiya olunmuş və 850°C-də emal olunmuş (Şək. 4, c) halloit nümunələrinin RF spektrində 20=12, 20.5-də piklərin itməsi, halloitin kristal qəfasından

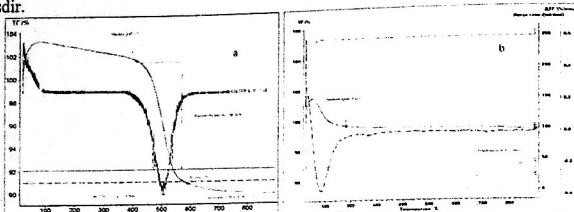


Şək.4. Təbii halloitin (a), 5% Ni+halloit(hopdurulma üsulu ilə) (b) və 5% Ni+halloit (ion münbadilisi üsulu ilə) (c) nümunələrinin RF spektri.

Termoqrafiyik, differential termiki gravimetriya analiz (TG/DTG) metodları vasitəsilə təbii və 5%Ni, 5%Co ilə modifikasiya olunmuş halloitin termiki parametrləri öyrənilmişdir (Şək. 5). Tədqiqatlar, STA 449 F3 Jupiter analizatorundan istifadə edilməklə 20-900°C temperaturda azot atmosferində aparılmışdır. Temperaturun qalxma sürəti 10 °C/daq. təsirinən davam etmə məddəti 200-400 dəqiqə. Etalon kimi  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> istifadə edilmişdir. TG/DTG spektrində 410-588°C

temperatur intervalında halloitdə -OH qruplarının ayrılması ilə 10.24 % kütlə azalması müşahidə olunur (Şək. 5, a). Analiz kimi, HCl məhlulu ilə emal olunmuş (Şək. 5, b) və Ni, Co elementləri ilə modifikasiya olunmuş nümunələrdə 900°C temperaturda qədər heç bir termiki dayışıklılıq baş vermir, yani alınan nümunələr termiki stabilidir. Hər iki üsulla modifikasiya edilmiş halloit nümunələrinin struktur tərkibində baş verən dayışıklılıqları müəyyən etmək üçün IQ spektroskopiya metodundan istifadə

edilmişdir.



Şək. 5. a) Təbii (a) və H-forma hallozit (b) nümunələrinin TG/DTG spekrləri.

İQ-spektrleri 25°C temperaturda "Bruker ALPHA FT-IR" spektrometrində 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  sahədə çəkilmişdir. Təbii hallozitin IQ spektrində  $3621,14 \text{ cm}^{-1}$  və  $3384,32 \text{ cm}^{-1}$  sahədə udma zolaqları hallozitin daxili səthindəki O-H qrupunun valent rəqslerine uyğundur,  $1633,70 \text{ cm}^{-1}$  sahədə udma zolaqları hallozit strukturunda laylararası su molekullarının olduğunu göstərir.  $1120,70 \text{ sm}^{-1}$  və  $1034,58 \text{ sm}^{-1}$  sahədəki udma zolaqları Si-O və Si-O-Si alaqlarının valent rəqslerine uyğundur,  $683,30$ - $907,21 \text{ sm}^{-1}$  tezlik diapazonda udma zolaqları Al-O və Al-O-Si alaqlarının mövcudluğunu göstərir.

HCl məhlulü ilə işlənnmiş hallozit nümunəsinin IQ-spektrində  $3621,14 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3384,32 \text{ cm}^{-1}$  və  $1633,70 \text{ cm}^{-1}$  udma zolaqlarının itməsi  $907,21$ - $1120,70 \text{ sm}^{-1}$  sahədəki udma zolaqlarının intensivliyinin azalması və  $1034,58 \text{ sm}^{-1}$  isə genişlənmiş udma zolağının müşahidə olunması alüminosilikat strukturunda daxili və xarici O-H qruplarının, su molekullarının ayrılması ilə deyişikliklərin yaranmasını göstərir.  $792,09 \text{ sm}^{-1}$  udma zolağı H-forma hallozit nümunəsində Al-O alaqlarının olmasına göstərir. İon mühadiləsi və hopardurulma əsasında Co elementi daxil edilmiş hallozit

#### REFERENCES

- Khavkin V.A., Vinokurov B.V., Gulyayeva L.Y. et al. On refinery schemes for deep oil refining abroad and in Russia. *Mir nefteproduktov - World of Oil Products*. 2011, № 5, c. 3-7. (In Russian).
- Muktarova G.S., Hasanova A.B., Eyubova H.T., Ibrahimov H.C., Abbasov V.M. Research into mazut hydrocracking in the presence of suspended aluminosilicate catalyst. *Kimya problemleri - Chemical Problems*. 2017, no. 2, pp. 153-161. (In Azerbaijan).
- Mukhtarova G.S., Huseynova R.I., Huseynova M.E., Guliyev A.D., Ibrahimov H.C.,

Abbasov V.M. Research into cocked particles of catalyst in the process of hydro-cracking of tar in the presence of halloysite. *Kimya problemleri - Chemical Problems*. 2014, no. 1, pp. 90-96. (In Azerbaijan).

4. Peshnev B.V., Nikolayev A.I., Kuzmicheva G.M., Asilova N.Y., Podlesnaya M.V. The formation of carbon nanofibers by disproportionation of CO. *Himiya i vredogo topliva - Solid Fuel Chemistry*. 2007, no. 4, pp. 66-70. (In Russian).

5. Abdullayev E., Abbasov V., Ibrahimov H., Mukhtarova G. et al. Self-Healing Coatings Based on Halloysite Clay Polymer Composites for Protection of Copper Alloys. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013, no. 5, pp. 4464-4471.

#### RESEARCH INTO PHYSICAL-CHEMICAL FEATURES OF HALLOYSITES MODIFIED BY TRANSITION METALS USED IN THE PROCESS OF MAZUT HYDROCRACKING

G.S. Muktarova, A.B. Hasanova, S.F. Ahmedbeyova, A.D. Guliyev,  
H.C. Ibrahimov, V.M. Abbasov

Acad. Y. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes  
National Academy of Sciences of Azerbaijan  
Khojaly Ave. 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic  
Fax: (+99412) 490-24-76 E-mail: gulermuxtarova@yahoo.com

The article represents results of the research through the use of various physical-chemical methods into natural aluminosilicate catalysts (halloysite) modified by transition metals used in the process of mazut hydrocracking. Based on X-ray phase analysis, it became possible to define a phase composition of halloysite catalyst samples modified by ion-exchange methods and Ni/Co. Mo impregnated metals. Thermic parameters of natural and modified 5%Ni/Co halloysite by methods of differential-thermic analysis. The samples of catalysts in the form of suspension were used in the course of mazut hydrocracking (at 400-450°C, 0.5-6 MPa, catalyst concentration 2.5%) with 80-85% of light petroleum product.

**Keywords:** suspended catalyst, mazut, aluminosilicate catalyst, halloysite, transition metals, gasoline, diesel fraction.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ГАЛЛОЗИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОКРЕКИНГА МАЗУТА

Г.С. Мухтарова, А.Б. Гасанов С.Ф. Ахмедбекова, А.Д. Кулев,  
Х.Д. Ибрагимов, В.М. Аббасов

Институт нефтехимических процессов им акад. Ю. Мамедалиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалин, 30:  
Fax: (+99412) 490-24-76; e-mail: gulermuxtarova@yahoo.com

В статье приведены результаты исследования различных физико-химическими методами модифицированного переходными металлами природного алюмосиликата – галлозита, используемого в процессе гидрокрекинга мазута. На основе рентгенофазового анализа определен используемый в процессе гидрокрекинга мазута. На основе рентгенофазового анализа определен фазовый состав образцов катализатора галлозита, модифицированного методами ионного обмена и пропитки металлами Ni, Co, Mo. Исследованы термические параметры природного и обменного галлозита 5% Ni, 5%Co галлозита методом дифференциально-термического анализа. модифицированного 5% Ni, 5%Co галлозита методом дифференциально-термического анализа. Представленные образцы катализаторов в виде суспензии использовались в процессе гидрокрекинга мазута (при 400-450°C, 0.5-6 МПа, концентрации катализатора 2.5%), при этом получено 80-85% (об.) светлых нефтепродуктов.

**Ключевые слова:** суспендированный катализатор, мазут, алюмосиликат, галлозит, переходные металлы, бензиновая фракция, дизельная фракция.