

UOT 665.777.4.66.094.173.

QUDRONUN HALLOİZİTLƏ HİDROKREKİNGİNDƏN ALINAN KOKSLAŞMIŞ KATALİZATOR HİSSƏCİKLƏRİNİN TƏDQIQI

G.S.Muxtarova, R.İ.Hüseynova, M.E.Hüseynova, 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

Qudronun suspenzləşdirilmiş yüksəkdispersli haloizitin iştirakı ilə hidrokrekinq prosesindən alınan kokslaşmış katalizator hissəcikləri fiziki-kimyəvi metodlarla tədqiq edilərək koksəmələgəlməyə rejim parametrlərinin (temperatur, təzyiq, katalizatorun miqdarı) təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, qudronun hidrokrekinq prosesində temperatur 400°C -dən 450°C -yə qədər yüksəldikdə (0.5 MPa) koksun miqdarı artır, təzyiq 0.5 -dən 6.0 MPa -ya və katalizatorun miqdarı 1 -dən 2.5% -ə qədər artdıqda koksun miqdarı, xüsusilə, yüksək temperaturda yanan koksun miqdarı azalır.

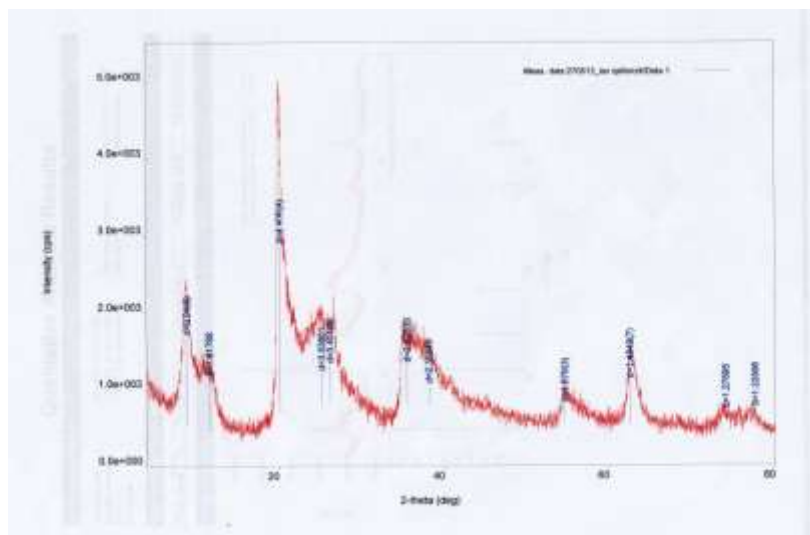
Açar sözlər: hidrokrekinq, qudron, koks, haloizit, rentgenfaza analizi, kokslaşmış katalizator hissəcikləri.

Neft emalı sənayesinin əsas inkişaf istiqamətlərindən biri motor yanacaqlarının istehsalını artırmaq məqsədilə ağır neft qalıqlarını emala cəlb edərək neftin emalını dərinləşdirməkdir.

Neft qalıqlarının tərkibində olan qatran-asfalt maddələri, ağır metal üzvi birləşmələr, azotlu-kükürlü heteroatom birləşmələri katalizatoru dönməz zəhərləyərək tez sıradan çıxmasına səbəb olduğu üçün, ənənəvi metodlarla ağır neft qalıqlarının emalı zamanı onların əvvəlcədən hazırlanma proseslərinin – asfaltsızlaşdırma, hidrokükürdsüzləşmə, metallsızlaşdırma, və s. aparılması tələb olunur [1-3]. Beləliklə, yeni katalitik sistemlər istifadə etməklə, birbaşa, yüksək olmayan təzyiqdə qudronun hidrokonversiyasını effektiv həyata keçirməyə imkan verən texnologiyanın işlənilməsi və hazırlanması olduqca aktualdır. Bu məqsədlə qudronun aşağı təzyiqdə suspenzləşdirilmiş təbii alümosilikat – haloizitin iştirakı ilə hidrokrekinq prosesi işlənilib hazırlanmış və tədqiq edilmişdir. Hidrokrekinq prosesi 0.5 - 6

MPa təzyiqdə, 400 - 450°C temperaturda katalizatorun miqdarı 1 - 5% olmaqla aparılmışdır [4-5].

Qudronun hidrokrekinqindən alınan kokslaşmış katalizator hissəcikləri benzolla yuyulub, qurudulduqdan sonra prosesin aparılma şəraitindən – temperatur, təzyiq və katalizatorun miqdarından asılı olaraq fiziki-kimyəvi metodlarla –derivatoqrafik (DTA, DTG, TG) və rentgenoqrafik (RF) analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Derivatoqrafik analizlər Almaniyada istehsal olunan NETZSCH STA 449 F3 (YUPİTER, 2011) derivatoqrafında, rentgen-faza analizləri isə TD-3500 difraktometrində aparılmışdır. Bu məqsədlə qudronun hidrokrekinqində istifadə edilən haloizitin prosesdən əvvəl və sonra RF (rentgenfaza) spektrləri çəkilmişdir. Haloizitin prosesdən əvvəlki (kokslaşmadan əvvəl) RF spektrində $d = 4.406\text{ Å}$, 1.679 Å və 1.487 Å -də xətlər müşahidə olunur ki, bu da haloizitin ədəbiyyatdakı əsas xətləri ilə ($d = 4.41\text{ Å}$; 1.48 Å ; 1.68 Å) üst-üstə düşür (Şəkil 1).



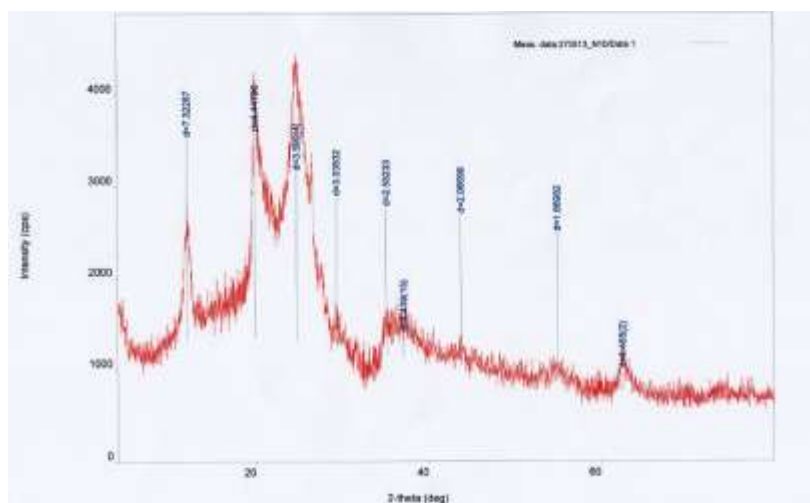
Şəkil 1. Haloizitin RF spektri.

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

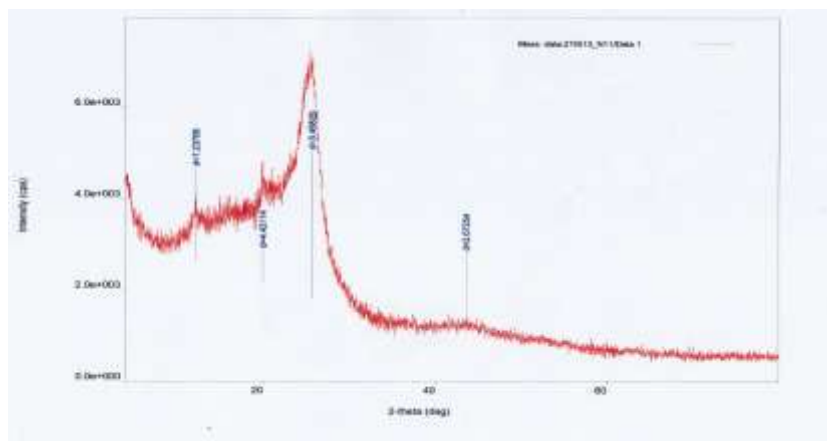
Şəkil 2-də 400°C -də aparılan təcrübədə RF spektrində haloizitə və kaolinitə aid olan pik müşahidə olunur. Bu piklər əmələgələn koksun miqdarı az olduğu üçün aydın görünür. Temperatur yüksəldikcə (440°C -də) $18\text{--}32^{\circ}$ bucaq intervalında koksə aid enli pik müşahidə olunur (şəkil 3). Temperaturun sonrakı 450°C -

yə yüksəlməsində koksə aid olan pik daha enlidir. Burada koksun miqdarının şəkil 3-yə görə daha çox olduğu müşahidə edilir (şəkil 4).

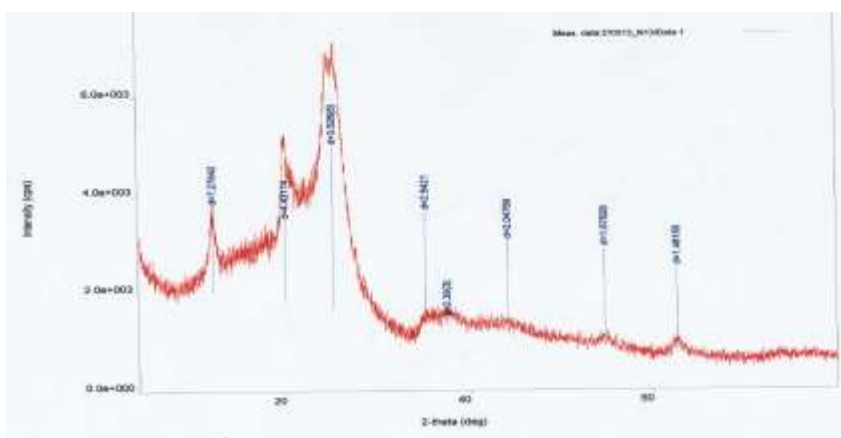
Qudronun hidrokrekinq prosesinə katalizatorun təsiri tədqiq edilərkən müəyyən olunmuşdur ki, prosesi katalizatorsuz apardıqda (termiki) alınan koksun termiki analizlərinin - DTA, DTG, TG nəticələrinə əsasən az miqdarda 500°C -də yanan ($T_{\max}=500^{\circ}\text{C}$) və əsasən 610°C -də yanan ($T_{\max}=610^{\circ}\text{C}$) koksə aid piklər müşahidə olunur (şəkil 5).



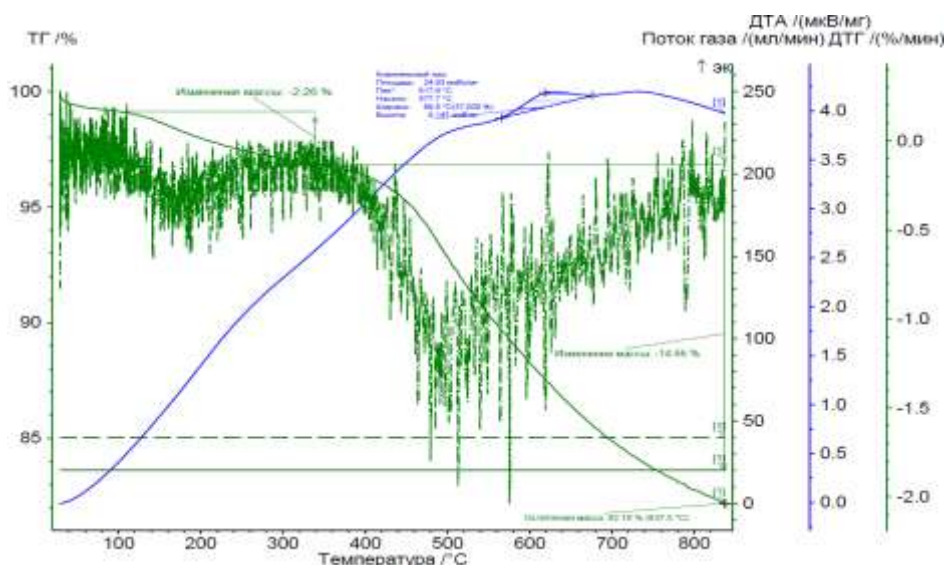
Şəkil 2. Kokslaşmış katalizator hissəciklərinin 400°C -də aparılan təcrübədə RF spektri.



Şəkil 3. Koklaşmış katalizator hissəciklərinin 440⁰ C-də aparılan təcrübədə RF spektri.



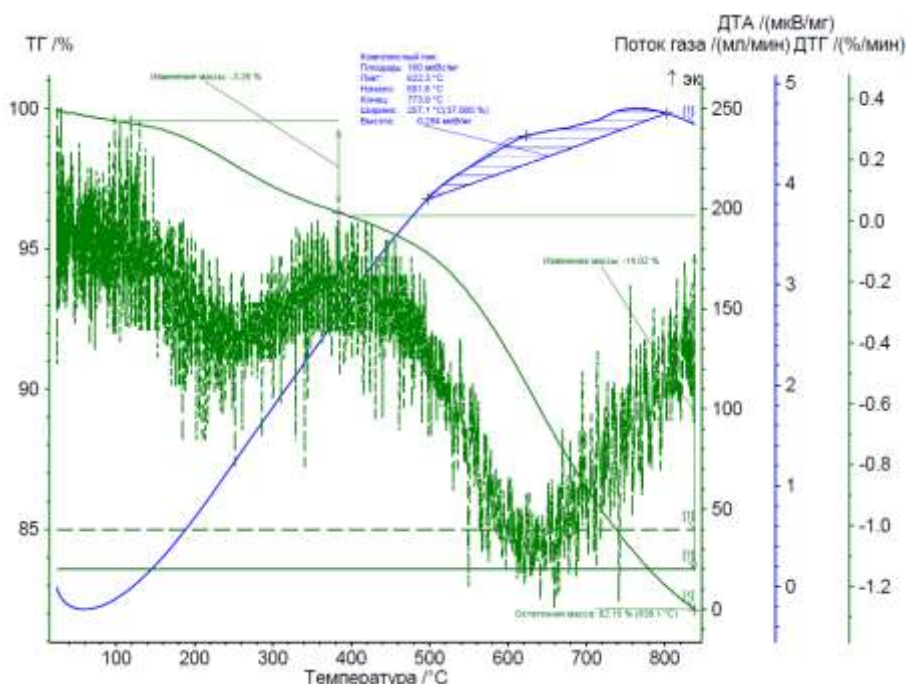
Şəkil 4. Koklaşmış katalizator hissəciklərinin 450⁰ C-də aparılan təcrübədə RF spektri.



Şəkil 5. Qudronun termiki hidrokrekinqindən alınan koksun DTA, DTG, TG spektrləri.

Sistemə 1 % katalizator əlavə edildikdə rentgenoqrammada $2\theta = 18-32^{\circ}$ bucaq intervalında ($d=3.507\text{\AA}$) koksə aid enli pik

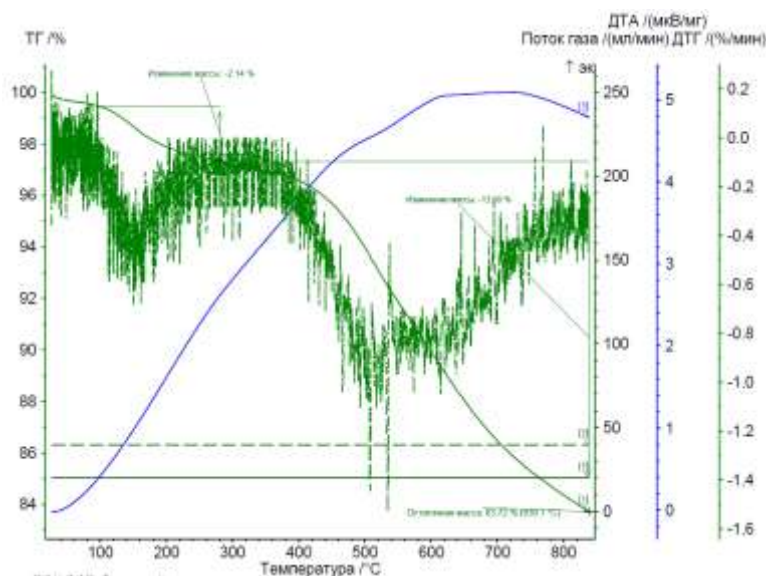
müşahidə olunur (Şəkil 6). Əmələgələn koks rentgenoamorfudur. Sistemə 2.5% katalizator əlavəsində $d=1.8189\text{\AA}$ və $d=1.376\text{\AA}$ -də



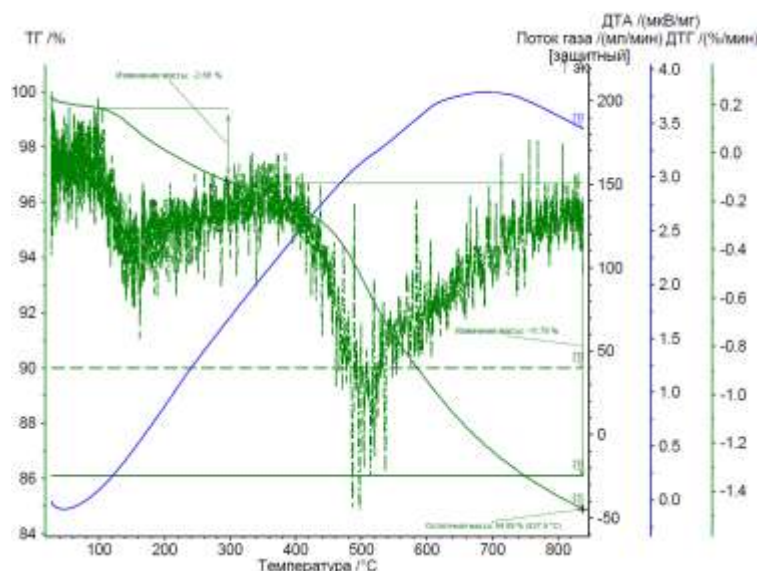
Şəkil 8. 0.5 MPa-da alınan koklaşmış katalizator hissəciklərinin DTA, TG, DTG spektri.

Təzyiq 0.5 MPa-dan 2 MPa-ya qədər artırıldıqda koksun yanması 515°C -də başlayır, daha sonra 585 və 730°C intervalında koksun intensiv yanması gedir (şəkil 9). Təzyiqin sonrakı 6 MPa-ya yüksəldilməsi

zamanı (şəkil10.) alınan koksun miqdarı şəkil-8-yə görə daha azdır və nisbətən aşağı temperaturda $555\text{-}670^{\circ}\text{C}$ -də yanan koksa uyğun pik müşahidə olunur.



Şəkil 9. 2.0 MPa-da alınan koklaşmış katalizator hissəciklərinin DTA, TG, DTG spektri.



Şəkil 10. 6.0 MPa-da alınan koklaşmış katalizator hissəciklərinin DTA, TG, DTG spektri.

Derivatoqramlardan da görüldüyü kimi qudrunun hidrokrekinq prosesində təzyiq artdıqca koksun miqdarı, xüsusilə, yüksək temperaturda yanan (755°C -də) - qrafitləşmiş koksun miqdarı azalır. Bununla yanaşı təzyiq artdıqca alınan koksun yanması nisbətən daha aşağı temperaturlarda gedir.

Beləliklə, qudrunun suspensləşdirilmiş

yüksəkdispersli haloizitin iştirakı ilə hidrokrekinq prosesində əmələgələn koksun miqdarı temperatur 400°C -dən 450°C -yə qədər yüksəldikdə (0.5 MPa) artır, təzyiq 0.5 -dən 6.0 MPa -ya və katalizatorun miqdarı 1 -dən 2.5% -ə qədər artdıqda isə azalır. Bu qanunauyğunluğu DTA və rentgen-faza analizləri də təsdiqləyir.

ƏDƏBİYYAT

1. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М.. Будущее глубокой переработки нефти. // «The Chemical Journal». 2009. С. 34-37.
2. Суворов Ю.П. Гидрогенизация нефтяных остатков с использованием Co-Mo и Mo-Mn катализаторов. // Химия твердого топлива. 2007. № 6. С. 26-30. // *Suvorov Ö.P. Qidroqenizasiya neftyanıkh ostatkov s ispolzovaniem Co-Mo i Mo-Mn katalizatorov. // Khimiya tverdogo topliva. 2007. № 6. С. 26-30.*
3. Amiri S., Firoozbakht M.H. Obtaining Ecological Fuel y Petroleum Feedstock. //Hydrocarbon Processing. 2008. № 1. С. 29.
4. Мухтарова Г.С. Гидрокрекинг гудрона с суспендированным природным катализатором. // Neft kimyası və neft emalı prosesləri. 2013. № 1(53). С.51. *Mukhtarova Q.S. Qidrokrekinq qudrona s suspendirovannım prirodnım katalizato-*
5. Muxtarova G.S. Qudronun suspensləşdirilmiş nanoölçülü katalizatorların iştirakı ilə hidrokrekinq prosesinə rejim parametrlərinin təsirinin tədqiqi. //Azərbaycan Kimya Jurnalı. №2. 2013. s. 108-111.
6. Пешнев Б.В., Николаев А.И., Кузьмичева Г.М. и др. Формирование углеродных нановолокон диспропорционированием СО. // Химия твердого топлива. 2007. №4. 66-70. *Peşnev B.V., Nikolaev A.İ., Kuzmicheva Q.M. i dr. Formirovanie uglerodnykh nanovolokon disproporsionirovaniem СО. // Khimiya tverdogo topliva. 2007. №4. 66-70.*
7. Пешнев Б.В., Николаев А.И., Эстрин Р.И. Окисление углеродных нановолокон и наноматериалов, полу-

ченных на их основе. //Химия твердого топлива. 2008. №2. 48-52.
// Peşnev B.V., Nikolaev A.I., Gstrin R.I.

Okislenie uglerodnikh nanovolokon i nanomaterialov, poluchennikh na ikh osnove.
//Ximiya tverdogo topliva. 2008. №2. 48-52.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОКСОВАННЫХ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА В
ПРОЦЕССЕ ГИДРОКРЕКИНГА ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ
ГАЛЛУАЗИТА**

**Г.С.Мухтарова, Р.И.Гусейнова, М.Э.Гусейнова, А.Д.Кулиев,
Х.Д.Ибрагимов, В.М.Аббасов**

Физико-химическими методами исследованы закоксованные частицы катализаторов в процессе гидрокрекинга гудрона в присутствии суспендированного высокодисперсного галлуазита и изучено влияние режимных параметров (температура, давление, количество катализатора) на процесс коксообразования. Показано, что выход кокса с повышением температуры от 400 до 450°C (давление 0.5 МПа) увеличивается, а с увеличением давления с 0.5 до 4.0 МПа и изменением количества катализаторной добавки от 1 до 2.5 % выход кокса, выгорающего при высокой температуре, снижается.

Ключевые слова: гидрокрекинг, гудрон, кокс, галлуазит, рентгенофазовый анализ, закоксованные частицы катализатора.

**RESEARCH INTO COCKED PARTICLES OF CATALYST IN THE PROCESS OF
HYDRO-CRACKING OF TAR IN THE PRESENCE OF HALLOYSITE**

**G.S.Mukhtarova, R.I.Huseynova, M.E.Huseynova, A.D.Guliyev,
H.C.Ibrahimov, V.M.Abbasov**

Use of physical-chemical methods made it possible to examine coked particles of catalysts in the course of hydro-cracking of tar in the presence of suspended highly- dispersed halloysite and study the influence of regime parameters (temperature, pressure and content of catalyst) on carbonization process. It found that as temperature rises from 400°C to 450°C (0.5 MPa pressure) the yield of coke grows as well, and as pressure rises from 0.5 MPa to 6.0 MPa (440°C temperature) and the quantity of catalyst additive rises from 1 to 2.5 % , the yield of coke reduces.

Keywords: hydro-cracking, tar, coke, halloysite, coked particles of catalyst.

Redaksyaya daxil olub 15.12.2013.