

УДК 665.632

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА  
НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

**INVESTIGATION OF PRODUCTS OF CATALYTIC PYROLYSIS  
OF OIL-CONTAINING WASTES**

©Чалов К. В.

канд. хим. наук, Тверской государственной технической университет  
г. Тверь, Россия, [tschalov\\_k@mail.ru](mailto:tschalov_k@mail.ru)

©Chalov K.

Ph.D., Tver State Technical University  
Tver, Russia, [tschalov\\_k@mail.ru](mailto:tschalov_k@mail.ru)

©Луговой Ю. В.

канд. техн. наук, Тверской государственной технической университет  
г. Тверь, Россия, [pn-just@yandex.ru](mailto:pn-just@yandex.ru)

©Lugovoi Yu.

Ph.D., Tver State Technical University  
Tver, Russia, [pn-just@yandex.ru](mailto:pn-just@yandex.ru)

©Косивцов Ю. Ю.

д-р техн. наук, Тверской государственной технической университет  
г. Тверь, Россия, [kosivtsov@science.tver.ru](mailto:kosivtsov@science.tver.ru)

©Kosivtsov Yu.

Dr. habil., Tver State Technical University  
Tver, Russia, [kosivtsov@science.tver.ru](mailto:kosivtsov@science.tver.ru)

©Сулман Э. М.

д-р хим. наук, Тверской государственной технической университет  
г. Тверь, Россия, [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)

©Sulman E.

Dr. habil., Tver State Technical University  
Tver, Russia, [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)

©Степачева А. А.

канд. хим. наук, ORCID 0000-0001-9366-5201  
Тверской государственной технической университет  
г. Тверь, Россия, [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

©Stepacheva A.

Ph.D., ORCID 0000-0001-9366-5201, Tver State Technical University  
Tver, Russia, [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

*Аннотация.* В настоящей работе представлены результаты исследования газообразных и жидких продуктов пиролиза нефтесодержащих отходов, полученных в присутствии катализаторов на основе хлоридов металлов. Ранее проведенные исследования показали, что наибольшую активность в процессе деструкции углеводородов нефти проявили хлориды металлов подгруппы железа. Наибольший выход ценных газообразных и жидких продуктов наблюдался в присутствии хлорида кобальта. Оптимальное содержание катализатора составляет 5% масс. При пиролизе нефтесодержащих отходов в присутствии хлорида кобальта выход газообразных и жидких продуктов составлял 65% и 16% масс.

соответственно. Было проведено исследование качественного и количественного состава газообразных и жидких продуктов пиролиза в присутствии хлорида кобальта. Состав газообразных продуктов был определен методом газовой хроматографии. Газообразные продукты представляли собой смесь углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, водорода, оксида и диоксида азота. Применение хлорида кобальта в процессе пиролиза увеличивало содержание в газообразных продуктах углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> в 2,2 раза по сравнению с продуктами некаталитического процесса. Жидкие продукты были исследованы методами ИК–спектроскопии, газовой хроматомасс–спектрометрии и калориметрии. Жидкие продукты представляли смесь алифатических, циклических и ароматических углеводородов. Основными компонентами жидких продуктов являлись алканы линейного и разветвленного строения. Анализ жидких продуктов показал, что они могут быть использованы в качестве реактивного топлива. С целью использования их в качестве дизельного топлива необходимо проводить стадии очистки и облагораживания. Отдельные компоненты жидких продуктов пиролиза могут быть сырьем для химической промышленности.

*Abstract.* In this paper, we present the results of an investigation of gaseous and liquid pyrolysis products of oily waste produced in the presence of metal-based catalysts. Early studies have shown that the most active in the process of destruction of petroleum hydrocarbons were the metal chlorides of the iron subgroup. The greatest yield of valuable gaseous and liquid products was observed in the presence of cobalt chloride. The optimum catalyst content is 5% by weight. In the pyrolysis of oily waste in the presence of cobalt chloride, the yield of gaseous and liquid products was 65% and 16% by weight, respectively. A qualitative and quantitative analysis of gaseous and liquid pyrolysis products in the presence of cobalt chloride was carried out. The composition of the gaseous products was determined by gas chromatography. Gaseous products were a mixture of hydrocarbons C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, hydrogen, oxide and nitrogen dioxide. The use of cobalt chloride in the pyrolysis process increased the content of C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> hydrocarbons in the gaseous products by 2.2 times in comparison with the products of the non-catalytic process. Liquid products were investigated by IR spectroscopy, gas chromatography–mass spectrometry and calorimetry. Liquid products were a mixture of aliphatic, cyclic and aromatic hydrocarbons. The main components of liquid products were alkanes of a linear and branched structure. Analysis of liquid products showed that they can be used as a jet fuel. For the purpose of using them as diesel fuel, it is necessary to carry out the cleaning and refining steps. Separate components of liquid pyrolysis products can be raw materials for the chemical industry.

Ключевые слова: нефтесодержащие отходы, каталитический пиролиз, хлориды металлов, углеводороды, топливо.

*Keywords:* oil-containing waste, catalytic pyrolysis, metals chlorides, hydrocarbons, fuel.

Все операции по добыче и переработке нефти могут приводить к образованию нефтесодержащих отходов. Нефтесодержащих отходов представляют собой трудно разделяемую смесь нефти (нефтепродуктов), воды и минеральных примесей (песок, оксиды металлов, глина) и являются одними из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. При среднем объеме добычи нефти в России 520 млн тонн в год, количество нефтяных отходов может составлять несколько миллионов тонн (1), [1].

Существуют различные способы обезвреживания нефтесодержащих отходов, которые можно разделить на группы: химические, физические физико–химические, термические и

биологические методы. Способ утилизации нефтяных отходов зависит в основном от их количественного состава [2].

Термические методы утилизации с получением газообразных и жидких углеводородов являются наиболее перспективными и выгодным с экономической точки зрения. Среди термических методов пиролиз имеет ряд преимуществ: невысокие температуры процесса (400–650 °С), низкую чувствительность к составу сырья и замкнутый цикл процесса [3].

#### *Материал и методика*

Модельный образец нефтесодержащих отходов представлял собой смесь нефти Каспийского месторождения и кварцевого песка. В качестве катализатора использовались хлорид кобальта ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Содержание катализатора в нефтешламе варьировалось от 2 до 15% (масс.) по отношению к массе нефтяной фракции.

Исследование процесса пиролиза проводилось в металлическом реакторе со стационарным слоем, оснащенный электропечью. Процесс пиролиза проводился в среде азота. Исследовались газообразные и жидкие продукты, полученные при оптимальных условиях: температура 500 °С, содержание нефтяной фракции 20% масс. от массы образца.

Для измерения концентрации компонентов в газообразных продуктах использовались газовый хроматограф «Кристаллюкс» 4000М, оснащенный пламенно-ионизационным детектором, и газовый хроматограф «Газохром 2000», оснащенный детектор по теплопроводности.

Исследование жидких продуктов пиролиза проводился с использованием инфракрасного Фурье спектрометра ИнфраЛюм ФТ-2. Диапазон измерения составлял от  $4000 \text{ см}^{-1}$  до  $500 \text{ см}^{-1}$  при нормальных условиях с шагом  $4 \text{ см}^{-1}$ . Измерения проводились в кювете KBr с толщиной поглощающего слоя 0,1 мм.

Анализ проб жидких продуктов осуществлялся методом газовой хроматомасс-спектрометрии с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU).

#### *Результаты и их обсуждение*

В работе изучено влияние концентрации катализатора в нефтешламе на массовое распределение продуктов пиролиза. Концентрация катализатора в нефтешламе является важным параметром, оказывающим влияние на скорость химических реакций. На Рисунке 1 представлено массовое распределение продуктов пиролиза в зависимости от концентрации хлорида кобальта в нефтесодержащих отходах.

Добавлении менее 5% (масс.) хлорида кобальта не оказывало значительного влияния на выход жидких и газообразных продуктов. При внесении свыше 5% (масс.)  $\text{CoCl}_2$  увеличивалась массовая доля жидких и газообразных продуктов на 11,2% по сравнению с некаталитическим процессом. В случае увеличения содержания катализатора свыше 10% масс. наблюдалось незначительное уменьшение массы твердого остатка, и увеличение доли жидких и газообразных продуктов.

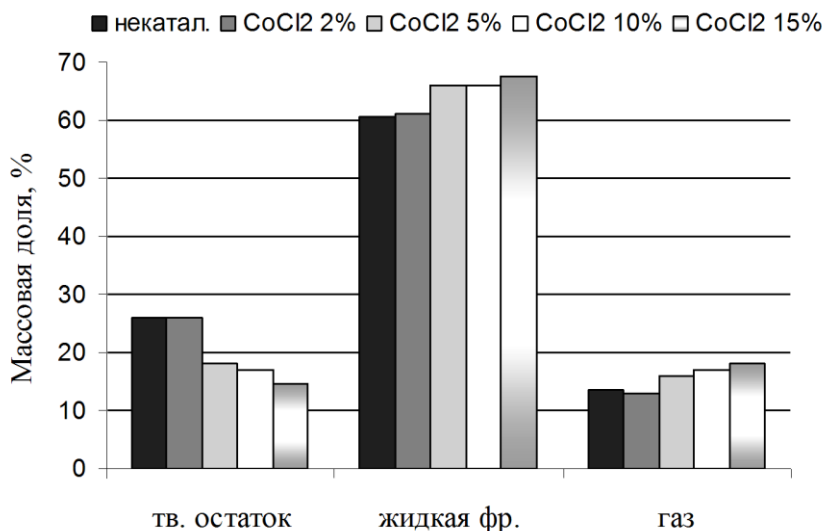


Рисунок 1. Влияние содержания хлорида кобальта на массовое распределение продуктов пиролиза нефтесодержащих отходов

На Рисунке 2 представлено влияние концентрации хлорида кобальта на количество образующихся газообразных продуктов. Анализ данных показывает значительный рост объемов углеводородной составляющей при концентрации хлорида кобальта свыше 5% (масс.). Увеличение объема водорода происходит при добавлении свыше 2% (масс.) хлорида кобальта. Добавление хлорида кобальта приводит к незначительному уменьшению выхода оксида углерода (II) и оксида углерода (IV), а их содержание не превышает 2% от объема газообразных продуктов.

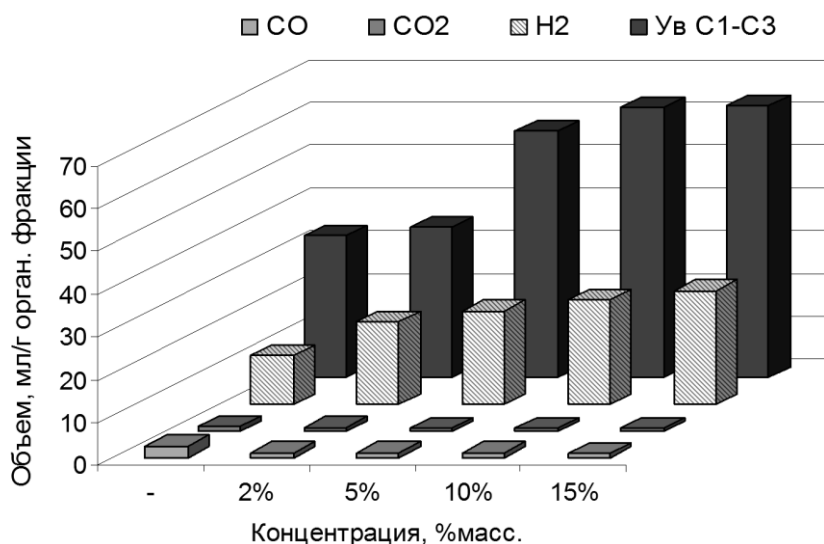


Рисунок 2. Зависимость объемов газообразных продуктов пиролиза от концентрации хлорида кобальта при температуре 500 °С

При добавлении 5% (масс.) хлорида кобальта происходит возрастание объемов метана, этана, этилена и пропана в 2,1; 2,3; 3,1 и 2,0 раза соответственно по сравнению с некаталитическим процессом. Таким образом, оптимальное содержание катализатора для процесса пиролиза нефтесодержащих отходов является 5% (масс.) из расчета на массу нефтяной фракции.

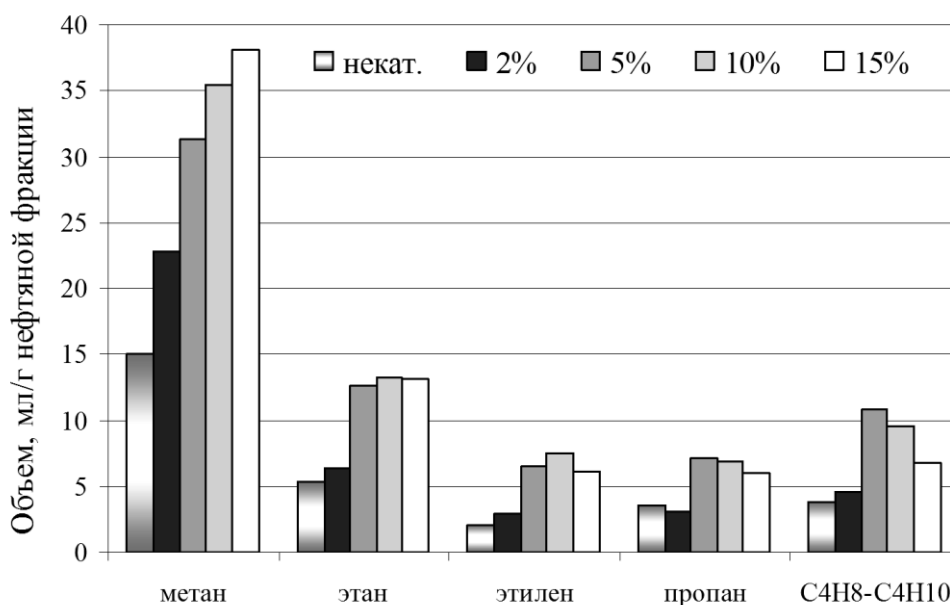


Рисунок 3. Объемы газообразных углеводородов в зависимости от концентрации хлорида кобальта при температуре 500 °С

Жидкие продукты пиролиза полученные в некаталитическом процессе и в присутствии хлорида кобальта (5% масс.) были исследованы методом ИК–спектроскопии. На Рисунке 4 представлены ИК–спектры образцов пиролизной жидкости.

Анализируя полученные спектры, можно выделить два диапазона полос поглощения в интервале  $1460\text{--}1360\text{ см}^{-1}$  и  $2960\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ , где наблюдается большое количество спаренных пиков. Полосы поглощения в интервале  $1460\text{--}1360\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям метильной и метиленовой групп, а интервал  $2960\text{--}2850\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям метильной и метиленовой групп. Одиночный пик поглощения  $1380\text{ см}^{-1}$  характерен для деформационного колебания метильной группы и подтверждает отсутствие диметильной группы [4]. Таким образом в жидких продуктах содержатся алифатические радикалы с длинной углеродной цепочкой. Отсутствие других пиков поглощения, соответствующих например колебаниям кратной связи, может быть связано с их низкой интенсивностью по сравнению с метильной и метиленовой группами. Это косвенно говорит о высоком содержании алифатических соединений в жидких продуктах пиролиза.

Анализ данные ИК–спектров образцов жидких продуктов показывают, что применения хлорида кобальта в процессе пиролиза практически не влияет на изменение качественного состава жидких продуктов. Следует отметить, что полученные спектры жидких продуктов имеет сходство со спектром дизельного топлива.

В диапазоне  $2960\text{--}2850$  и  $1465\text{--}1380\text{ см}^{-1}$  наблюдается изменение интенсивности пиков поглощения, которые зависят от соседних атомов, входящих в состав соединения. Таким образом, добавление хлорида кобальта влияет на соотношения углеводородов в жидких

продуктах, что может быть связано с изменением механизма деструкции с радикального на ионный.

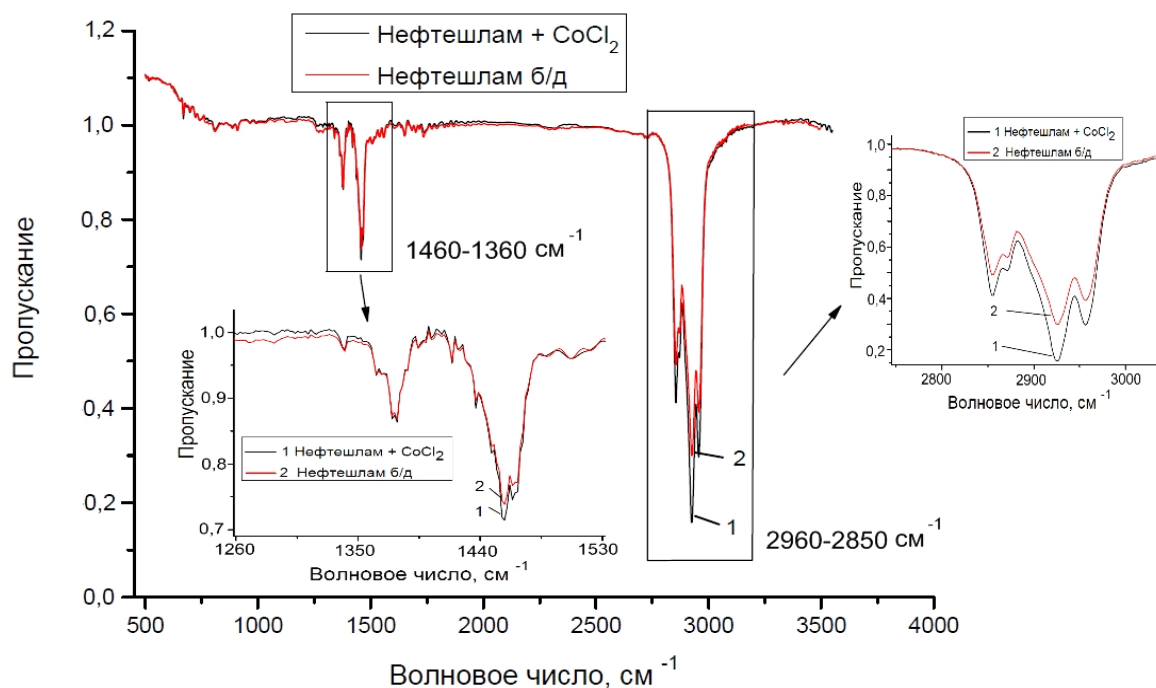


Рисунок 4. ИК–спектры жидких продуктов пиролиза для процесса без катализатора и в присутствии хлорида кобальта

Для определения качественного состава жидких продуктов пиролиза был проведен хроматомакс–спектрометрический анализ. Анализ данных масс–спектрологии показывает, что жидкие продукты представляют сложную смесь углеводородов, состоящую из алифатических предельных и непредельных углеводородов, ароматических и циклических углеводородов.

На Рисунке 5 представлены хроматограммы по полному ионному току для исследуемых образцов. Для жидких продуктов каталитического процесса наблюдалось смещение максимума распределения  $n$ -алканов из области  $C_{12-15}$  для продуктов некаталитического процесса в область  $C_{14-17}$ . Это подтверждает изменение механизма деструкции углеводородов.

В жидких продуктах каталитического пиролиза происходило увеличение содержания непредельных углеводородов по сравнению с жидкими продуктами некаталитического процесса. Увеличение непредельных углеводородов, возможно, связано с ускорением реакции дегидрирования в присутствии хлорида кобальта, а также с более глубокой деструкцией тяжелых углеводородов.

Содержание циклических насыщенных углеводородов в жидких продуктах каталитического процесса уменьшалось. Причиной этого могло послужить снижение термостабильности циклоалканов, так как их активная деструкция начинается при температуре  $\sim 550$  °С.



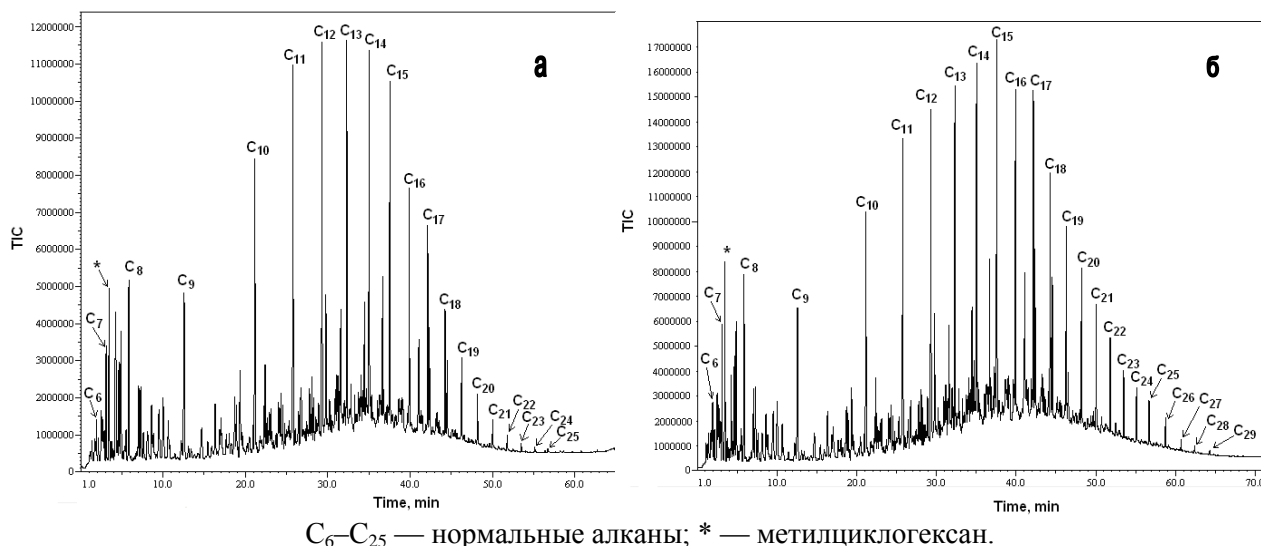


Рисунок 5. Хроматограмма по полному ионному току образцов жидких продуктов пиролиза:  
а — некаталитический процесс; б — с использованием  $\text{CoCl}_2$  5% (масс.)

В присутствии хлорида кобальта происходит снижение содержания ароматических углеводородов, что может быть связано с ускорением реакции конденсации с образованием полициклических углеводородов [5]. Это частично подтверждается увеличением содержания производных нафталина.

Наличие в жидких продуктах каталитического процесса большого количества изомеров, свидетельствует о протекании процесса деструкции углеводородов по карбкатионному механизму [6].

#### Выводы

Газообразные продукты пиролиза содержат углеводороды  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ , водород, оксид и диоксид азота, и могут быть источником сырья для химической промышленности или использоваться в энергетической промышленности.

Жидкие продукты представляют смесь алифатических, циклических и ароматических углеводородов и могут быть использованы в качестве реактивного топлива. После проведения гидроочистки и облагораживания жидкие продукты могут быть использованы в качестве дизельного топлива. Отдельные компоненты жидких продуктов пиролиза могут быть сырьем для химической промышленности.

Использование хлорида кобальта в процессе пиролиза благоприятно сказывается на качестве газообразных и жидких продуктов. Применение хлорида кобальта увеличивает выход газообразных и жидких продуктов на 11% масс. Содержание углеводородов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  в газе возросло в 2,2 раза.

*Научная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№15-08-02365)*

#### Источники:

(1). Переработка нефти и газового конденсата // Официальный сайт Министерства энергетики Российской Федерации. Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/node/1212> (дата обращения 23.09.2017).

*Список литературы:*

1. Булатов В. И. Нефть и экология: научные приоритеты в изучении нефтегазового комплекса: аналит. обзор. Новосибирск, 2004. 154 с.
2. Красногорская Н. Н., Магид А. Б., Трифонова Н. А. Утилизация нефтяных шламов // Нефтегазовое дело. 2004. Т. 2. №1. С. 217-222.
3. Технологии и оборудование для переработки и утилизации нефтесодержащих отходов и нефтешламов / ред. сб. О. А. Жаров, А. К. Кривошеин, С. В. Смирнов. Ярославль: Эколлайн, 2003. 189 с.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Практ. рук. / пер. с англ. под ред. А. А. Мальцева. М.: Мир, 1965. 211 с.
5. Гориславец С. П., Тменов Д. Н., Майоров В. И. Пиролиз углеводородного сырья. Киев: Наукова думка, 1977. 309 с.
6. Патриляк К. И., Патриляк Л. К. Теория Дж. А. Ола и гетерогенный катализ // Катализ и нефтехимия. 2012. №20. С. 6-20.

*References:*

1. Bulatov, V. I. (2004). Oil and ecology: scientific priorities in the study of the oil and gas complex: analytic. overview. Novosibirsk. 154. (in Russian)
2. Krasnogorskaya, N. N., Magid, A. B., & Trifonova, N. A. (2004). Utilization of oil sludge. Oil and gas business, 2, (1), 217-222. (in Russian).
3. Zharov, O. A., Krivoshein, A. K., & Smirnov, S. V. (eds.). (2003). Technologies and equipment for processing and utilization of oil-containing waste and oil sludge. Yaroslavl, Ekolline, 189. (in Russian)
4. Nakanishi, K. (1965). Infrared spectra and the structure of organic compounds. Trans. from English. Ed. A. A. Maltsev. Moscow, Mir, 211. (in Russian)
5. Gorislavets, S. P., Tmenov, D. N., & Mayorov, V. I. (1977). Pyrolysis of hydrocarbon raw materials. Kiev, Naukova Dumka, 309. (in Russian)
6. Patrilyak, K. P., & Patrilyak, L. K. (2012). Theory of J. A. Ol and heterogeneous catalysis. Catalysis and petrochemistry, 20, 6-20. (in Russian)

*Работа поступила  
в редакцию 23.11.2017 г.*

*Принята к публикации  
28.11.2017 г.*

---

*Ссылка для цитирования:*

Чалов К. В., Луговой Ю. В., Косивцов Ю. Ю., Сульман Э. М., Степачёва А. А. Исследование продуктов каталитического пиролиза нефтесодержащих отходов // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №12 (25). С. 90-97. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/chalov-k> (дата обращения 15.12.2017).

*Cite as (APA):*

Chalov, K., Lugovoi, Yu., Kosivtsov, Yu., Sulman, E., & Stepacheva, A. (2017). Investigation of products of catalytic pyrolysis of oil-containing wastes. *Bulletin of Science and Practice*, (12), 90-97