

Impact Factor:

| | | |
|--------------------------|------------------------|----------------------|
| ISRA (India) = 3.117 | SIS (USA) = 0.912 | ICV (Poland) = 6.630 |
| ISI (Dubai, UAE) = 0.829 | PIHHC (Russia) = 0.156 | PIF (India) = 1.940 |
| GIF (Australia) = 0.564 | ESJI (KZ) = 5.015 | IBI (India) = 4.260 |
| JIF = 1.500 | SJIF (Morocco) = 5.667 | |

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2018 Issue: 11 Volume: 67

Published: 30.11.2018 <http://T-Science.org>

QR – Issue

QR – Article



S.M. Hasanova

“Oil chemical technology and industrial ecology” –
department of Azerbaijan Oil and Industry University

A.A. Yusifzade

“Oil chemical technology and industrial ecology” –
department of Azerbaijan Oil and Industry University
kerem_shixaliyev@mail.ru

UDC 662.67.66.092.147.3:541:1

USE OF THE PRODUCTS, RECEIVED IN PROCESS PYROLYSIS OF SHALL OILS OF AZERBAIJAN DEPOSITE “BOLSHOY SIYAKI” AND “MALIY SIYAKI”

Abstract: The given research devotes to conducting of catalytic pyrolysis of tar, reseived by thermal pyrolysis of shale Bolshoy Siyaki and Maliy Siyaki. Analysis of catalytic pyrolysis products have been made and its use was offered.

Key words: catalytic pyrolysis, shale oil, pyrolysis gas, shale tar of pirolysis.

Language: Russian

Citation: Hasanova, S. M., & Yusifzade, A. A. (2018). Use of the products, received in process pyrolysis of shall oils of Azerbaijan deposite “Bolshoy Siyaki” and “Maliy Siyaki”. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 11 (67), 374-378.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-11-67-66> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2018.11.67.66>

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ АЗЕРБАЙДЖАНА МЕСТОРОЖДЕНИЯ БОЛЬШОЙ СЯКИ И МАЛЫЙ СЯКИ

Аннотация: Данные исследования посвящены проведению каталитического пиролиза смолы, полученной при термическом пиролизе сланцев Большой Сяки и Малый Сяки. Проведен анализ продуктов каталитического пиролиза и предложено их использование.

Ключевые слова: каталитический пиролиз, горючий сланец, пиролизный газ, смола пиролиза, тиофеновые соединения, бензин, толуол, ксилол, синтетическое топливо.

Introduction

Постоянный рост мирового энергопотребления, достигшего почти 12 миллиардов тонн условного топлива, сопровождается быстрым истощением основных энергетических ресурсов [1, с. 164]. Горючие сланцы являются одним из перспективных видов органического и технологического сырья, способных заменить нефтепродукты и газ [2, с.20].

Горючие сланцы относятся к альтернативным видам сырья и отличаются от каменного угля и битума. При термическом разложении они образуют значительные количества жидких и газообразных продуктов, из которых можно получить различные виды

синтетических топлив и ценные органические продукты. В горючих сланцах также содержится значительное количество минеральных примесей, применение которых имеет важное практическое значение. Несмотря на большое количество открытых запасов горючих сланцев (более 0,5 млрд. тонн), они не исследованы и в настоящее время не используются [3, с.85]. Нами исследовались сланцы Гобустанского месторождения Большой Сяки и Малый Сяки [4 с.29, 5, с.64]. В предыдущей статье [6, с.39] мы дали анализы этих сланцев и результаты скоростного пиролиза.

Impact Factor:

| | | |
|--------------------------|------------------------|----------------------|
| ISRA (India) = 3.117 | SIS (USA) = 0.912 | ICV (Poland) = 6.630 |
| ISI (Dubai, UAE) = 0.829 | ПИИЦ (Russia) = 0.156 | PIF (India) = 1.940 |
| GIF (Australia) = 0.564 | ESJI (KZ) = 5.015 | IBI (India) = 4.260 |
| JIF = 1.500 | SJIF (Morocco) = 5.667 | |

Materials and Methods

В данной работе мы описываем использование продуктов, полученных при

пиролизе этих сланцев. Полученная при пиролизе сланцев смола была подвергнута разгонке. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Фракционный состав смол.

| Температура, °C | Большой Сияки | Малый Сияки |
|-----------------|---------------|-------------|
| | % объемные | % объемные |
| Н.к-90 | 2,2 | 1,8 |
| 90-120 | 0,7 | 0,8 |
| 120-150 | 3,1 | 2,9 |
| 150-170 | 6,1 | 6,0 |
| 170-215 | 10,0 | 9,7 |
| 215-230 | 1,4 | 1,6 |
| 230-250 | 4,1 | 3,8 |
| 250-280 | 6,1 | 6,5 |
| 280-300 | 4,2 | 4,5 |
| 300-330 | 14,2 | 15,3 |
| Выше 330 | 47,9 | 47,1 |

Из данных табл.1 следует, что большую часть смол составляют высокомолекулярные соединения, выкипающие при температуре выше 330°C.

Нами был проведен каталитический пиролиз смолы пиролиза сланца.

Процесс проводился на установке, представленной на рисунке.

Процесс осуществляется следующим образом. Сырье в реактор поступает самотеком из мерной бюретки. Продукты реакции из реактора отводятся через водяной холодильник. Жидкие продукты собираются в приемники 13 и 14, а газообразные продукты поступают в абсорбер 15, где абсорбируется жидкая часть углеводородного газа и улавливаются несконденсированные углеводороды пиробензина.

Газ после абсорбера проходит через газовый счетчик. Во время проведения процесса газ отбирается в газовый пикнометр для определения плотности. Отобранные газообразные продукты подвергались анализу на хроматографе Grome 5.

Индивидуальный состав смолы пиролиза также определялся на хроматографе.

В качестве катализатора нами использовалась механическая смесь, состоящая из природного морденита Нахичеванского месторождения и промышленного катализатора Ni на кизельгуре.

Морденит Нахичеванского месторождения имеет следующий состав, % масс.: SiO₂ – 72,08; Al₂O₃ – 12,18; Fe₂O₃ – 0,95; CaO – 0,86; SrO – 0,12; K₂O – 2,09; Na₂O – 1,04; H₂O – 10,68 и промышленного катализатора Ni на кизельгуре. Опыты проводились при температурах 550, 600 и 650°C при атмосферном давлении.

Материальные балансы каталитического пиролиза сланцевой смолы из сланцев Большой и Малый Сияки представлены в таблицах 2 и 3. За оптимальную температуру нами выбрана температура 600°C.

Состав газа, полученного при каталитическом пиролизе дан в табл. 4, а состав легкой фракции пиролиза, выкипающей в пределах н.к. – 215°C показан в таблице 5.

Таблица 2. Материальный баланс пиролиза сланцевой смолы из сланца Большой Сияки.

| Компоненты | Температура пиролиза, °C | | |
|------------------|--------------------------|------|------|
| | 550 | 600 | 650 |
| 1. Газ | 63,5 | 67,4 | 70,8 |
| 2. Легкое масло | 24,5 | 23,2 | 21,4 |
| 3. Смола | 6,2 | 5,4 | 4,3 |
| 4. Кокс + потери | 5,8 | 4,0 | 3,5 |
| Итого | 100 | 100 | 100 |

Impact Factor:

| | | |
|--------------------------|------------------------|----------------------|
| ISRA (India) = 3.117 | SIS (USA) = 0.912 | ICV (Poland) = 6.630 |
| ISI (Dubai, UAE) = 0.829 | РИИЦ (Russia) = 0.156 | PIF (India) = 1.940 |
| GIF (Australia) = 0.564 | ESJI (KZ) = 5.015 | IBI (India) = 4.260 |
| JIF = 1.500 | SJIF (Morocco) = 5.667 | |

Таблица 3. Материальный баланс пиролиза сланцевой смолы из сланца Малый Сяки.

| Компоненты | Температура пиролиза, °C | | |
|------------------|--------------------------|------|------|
| | 550 | 600 | 650 |
| 1. Газ | 63,0 | 66,8 | 69,5 |
| 2. Легкое масло | 25,4 | 24,8 | 22,6 |
| 3. Смола | 6,6 | 5,4 | 4,8 |
| 4. Кокс + потери | 5,0 | 3,0 | 3,1 |
| Итого | 100 | 100 | 100 |

Таблица 4. Выход и состав пиролизного газа при температуре 600 °C.

| Показатели | Большой Сяки | Малый Сяки |
|------------------------------------|--------------|------------|
| Выход газа | 67,4 | 66,8 |
| Состав газа, %об. | | |
| H ₂ | 14,17 | 14,28 |
| CO | 5,6 | 19,3 |
| CH ₄ | 20,1 | 13,4 |
| CO ₂ | 0,4 | 4,92 |
| C _n H _{2n} | 25,03 | 13,5 |
| H ₂ S | 2,1 | 1,4 |
| Теплотасгорания кДж/м ³ | 35195 | 28981 |

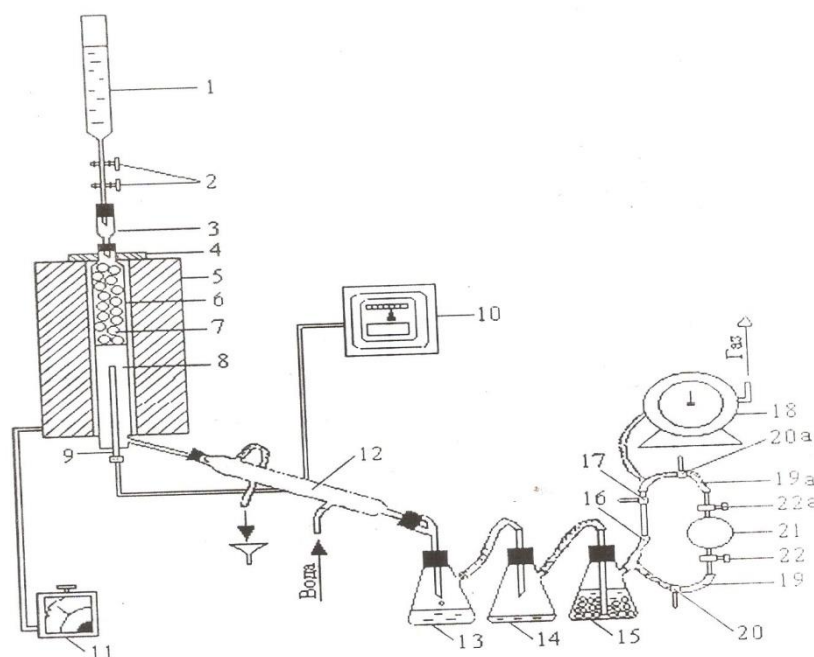


Рис. 1. Схема лабораторной установки каталитического пиролиза.

1 – сырьевая бюретка; 2 – краники; 3 – аллонж; 4 – накладка асбестовая; 5 – электрическая печь; 6 – реактор; 7 – насадка; 8 – реакционная зона; 9 – термопара; 10 – потенциометр; 11 – терморегулятор; 12 – холодильник; 13 – колба приемная; 14 – колба промежуточная; 15 – абсорбер; 16 – отвод газового счетчика; 17 – зажим средний; 18 – газовый счетчик; 19 – байпас входа газа; 19 а – байпас выхода газа; 20 – зажим крайний; 21 – пикнометр газовый; 22 – кран пикнометра; 22 а – кран пикнометра.

Impact Factor:

| | | |
|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| ISRA (India) = 3.117 | SIS (USA) = 0.912 | ICV (Poland) = 6.630 |
| ISI (Dubai, UAE) = 0.829 | РИИЦ (Russia) = 0.156 | PIF (India) = 1.940 |
| GIF (Australia) = 0.564 | ESJI (KZ) = 5.015 | IBI (India) = 4.260 |
| JIF = 1.500 | SJIF (Morocco) = 5.667 | |

Таблица 5. Химический состав легкокипящих фракций н.к - 215°C пиролиза сланцевых смол.

| Компонент | Большой Сяйки | Малый Сяйки |
|----------------------|---------------|-------------|
| Головная фракция | 43,8 | 21,0 |
| Бензол | 11,2 | 1,9 |
| Тиофен | 5,7 | 1,0 |
| Толуол | 2,9 | 3,9 |
| Метилтиофен | 16,2 | 20,2 |
| Этилбензол и ксилолы | 4,9 | 17,3 |
| Другие компоненты | 15,3 | 34,7 |

Как видно из данных табл. 5 в легких фракциях смолы содержатся значительные количества тиофеновых соединений, что делает целесообразным их использование в качестве сырья для получения тиофеноароматического концентрата по способу, технологически

оформленному в промышленном масштабе [7, с.6].

Фракция н.к. – 215°C была подвергнута разгонке и определен состав фракций. Все данные представлены в табл. 6 и 7.

Таблица 6. Состав фракций сланцевого бензина, полученного при пиролизе.

| Т _{кип.} , °C | Содержание, масс.% | | | | | | |
|------------------------|--------------------|--------|--------|--------|----------------|----------------|--------------------------|
| | Головная фракция | Бензол | Тиофен | Толуол | 2-метил тиофен | 3-метил тиофен | Высококипящие компоненты |
| 35-205 | 18,5 | 5,86 | 7,64 | 6,7 | 10,2 | 1,04 | 50,04 |
| 35-79 | 73,15 | 15,2 | 11,6 | - | - | - | 0,04 |
| 79-105 | 43,1 | 24,0 | 19,6 | 8,1 | 4,9 | - | 0,3 |
| 106-119 | 0,2 | 1,76 | 18,1 | 26,3 | 49,3 | 2,8 | 1,6 |
| 119-133 | 2,0 | - | - | 9,6 | 5,8 | 4,6 | 78,0 |

Таблица 7. Четкая ректификация сланцевого бензина, полученного при пиролизе.

| Целевые фракции | Т _{кип.} , °C | Выход фракции % от загрузки |
|------------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Фракция алканов и моноциклоалканов | 35-79 | 18 |
| Бензольная фракция | 79-105 | 11,5 |
| Толуольная фракция | 106-119 | 18 |
| Ксилольная фракция | 119-133 | 9,95 |
| Кубовый остаток | >133 | 42,56 |

Conclusion

Как видно из приведенных данных, в легкой смоле пиролиза содержатся значительные количества ароматических углеводородов и тиофеновых компонентов. Производство тиофена из горючих сланцев является экономически выгодным процессом [8, с.23].

Таким образом, смола была подвергнута каталитическому пиролизу при 600°C.

Выделенный газ содержит значительные количества сернистых соединений. Легкая смола каталитического пиролиза (н.к. – 215°C) содержит значительные количества бензола, толуола и ксилолов, которые могут быть выделены и использованы в нефтехимическом синтезе, а также тиофеновые соединения, которые на сегодняшний день имеют большое применение.

Impact Factor:

| | | |
|--------------------------|------------------------|----------------------|
| ISRA (India) = 3.117 | SIS (USA) = 0.912 | ICV (Poland) = 6.630 |
| ISI (Dubai, UAE) = 0.829 | PIHHI (Russia) = 0.156 | PIF (India) = 1.940 |
| GIF (Australia) = 0.564 | ESJI (KZ) = 5.015 | IBI (India) = 4.260 |
| JIF = 1.500 | SJIF (Morocco) = 5.667 | |

References:

1. Strizhakova, J. A. (2008) *Gorjuchie slancy. Genezis, sostavy, resursy.* (p.192). Moscow.
2. Blohin, A. I., Nikitin, A. N., & Frajman, G. B. (2000). Gorjuchie slancy – al'-ternativnoe toplivo i syr'e dlja himii. *Toplivno – jenergeticheskij kompleks, №2*, 19-25.
3. (1998). *Gorjuchie slancy Azerbajdzhana.* (p.124) Baku: Izdatel'stvo Institut Geologii AN Azerbajdzhana.
4. Gasanova, S. M., Adzhamov, K. J., & Jusifzade, A. A. (2013) Issledovanija v oblasti ispol'zovanija gorjuchih slancev Azerbajdzhana. *Zhurnal Neftepererabotka i neftehimija, Moskva №2*, 29-31.
5. Gasanova, S. M., & Jusifzade, A. A. (2017). Opredelenie sostava kerogena gorjuchih slancev Azerbajdzhana. *JeKO JeNERGETIKA. Nauchno-tehnicheskij zhurnal, Baku, №4*, 62-65.
6. Gasanova, S. M. (2016). Issledovanie i oblasti primenenija produktov termicheskogo razlozhenija gorjuchih slancev Gobustanskogo mestorozhdenija Azerbajdzhana. *Aktual'nye problemy gumanitarnyh i estestvennyh nauk, Moskva, №3*, 38-41.
7. Prelatov, V. G., & Kashirskij, V. G. (1989). Piroлиз smoly vysokosernistogo slanca. *Slancevaja promyshlennost'/ Inform. Ser. 1, №2*, 5-6.
8. Zareckij, M. I., Golub' V. B., & Tajc, S. Z. (1989). Vydelenie tiofena iz produktov termicheskoy pererabotki tverdogo topliva (obzor). *Koks i himija, №8*, 21-25.
9. Gasanova, S. M., & Jusifzade, A. A. (2017). Opredelenie sostava kerogena gorjuchih slancev Azerbajdzhana. *JeKO JeNERGETIKA. Nauchno-tehnicheskij zhurnal, Baku, №4*, 62-65.
10. Gasanova, S. M., Jusif-zade, A. A., & Ajlarova, T. I. (2018, January). Termicheskoe razlozhenie gorjuchih slancev Azerbajdzhana s polimernymi othodami. *Science Review, 1(8), Vol.2*, 24-25.