

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.716
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](https://doi.org/10.15863/TAS) DOI: [10.15863/TAS](https://doi.org/10.15863/TAS)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

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

Year: 2020 Issue: 02 Volume: 82

Published: 20.02.2020 <http://T-Science.org>

QR – Issue



QR – Article



G.Ch. Dadaeva
unemployed
researcher

A.A. Yusif-zade
unemployed
researcher

S.A. Mamedkhanova
unemployed
researcher
kerem_shixaliyev@nmail.ru

CATALYTIC PYROLYSIS ON AZERBAIJAN ZEOLITS

Abstract: This work presents research on the catalytic pyrolysis of the fractions 120-230°C and wide vacuum gas oil (350-500°C) obtained from a mixture of Baku oils. Zeolites – mordenite and clinoptilolite were used as catalyst, deposits of which are available in the Republic of Azerbaijan. It has been determined, that the optimum process temperature 650 – 700°C, by use of modified mordenite $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ethylene yield 40.2% at 700°C and amount of propylene and isomers of the alkane hydrocarbons is increased. Yield of the olefin hydrocarbons by pyrolysis of the fraction 120-230°C is nearly 78-79% and by pyrolysis of the vacuum gas oil – is 35-37%.

Key words: pyrolysis mordenite, clinoptilolite vacuum gas oil, catalysis, zeolite, olefin hydrocarbons, pyrocondensate, coke.

Language: Russian

Citation: Dadaeva, G.C., Yusif-zade, A.A., & Mamedkhanova, S.A. (2020). Catalytic pyrolysis on Azerbaijan zeolites. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 02 (82), 48-54.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-02-82-10> **Doi:** [crossref https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2020.02.82.10](https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2020.02.82.10)

Scopus ASCC: 1909.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ НА АЗЕРБАЙДЖАНСКИХ ЦЕОЛИТАХ

Аннотация: В данной работе даны исследования по каталитическому пиролизу фракций 120 – 230°C и широкого вакуумного газойля (350 – 500°C), полученных из смеси Бакинских нефтей. В качестве катализаторов использованы цеолиты морденит и клиноптилолит, залежи которых имеются в Республике Азербайджан. Установлено, что оптимальной температурой процесса являются 650 – 700°C, при использовании модифицированного $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ морденита выход этилена составляет 40,2% при 700°C, а при применении клиноптилолита увеличивается количество пропилена и изомеров алкановых углеводородов. Выход олефиновых углеводородов при пиролизе фракции 120 – 230°C составляет около 78 – 79 %, а при пиролизе вакуумного газойля 35 – 37%.

Ключевые слова: пиролиз, морденит, клиноптилолит, вакуумный газойль, катализатор, цеолит, олефиновые углеводороды, пироконденсат, кокс.

Введение

УДК 662.67.66092.174.3:541:1

В нефтехимической промышленности основным сырьем являются такие олефиновые

углеводороды, как этилен, пропилен, бутены, амилены и пр. Все эти углеводороды в значительных количествах получают в процессе пиролиза. В настоящее время наибольшее

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.716
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

распространение получил термический пиролиз в трубчатых печах в присутствии водяного пара.

Все усовершенствования этого процесса привели к высокому выходу олефинов и процесс достиг предела своего развития. Поэтому исследования в области каталитического пиролиза в настоящее время приобретают большое значение. Применение катализаторов позволяет уменьшить энергетические затраты, затраты на оборудование и пр.

Процесс каталитического крекинга хорошо изучен, предложено достаточное количество разновидностей реакторно – регенераторного блока, что может послужить основой при выборе реакционной системы для каталитического пиролиза.

Объекты и методы исследований

Цель нашей работы заключается в исследовании каталитического пиролиза

углеводородного сырья, для чего необходимо было:

- выбрать установку для проведения процесса каталитического пиролиза;
- выбрать и опробовать катализаторы и сырье, которые применялись при исследованиях;
- исследовать влияние условий проведения процесса на выход продуктов.

В литературе имеются значительное количество исследований по применению цеолитсодержащих катализаторов в процессе каталитического пиролиза, который является жесткой формой крекинга [1-3].

Для исследования нами была собрана лабораторная установка (рис.1). Трубчатый реактор 1 представляет металлическую трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 15 мм. Он помещался в электрическую печь. Температуру в печи проверяли при помощи термопары.

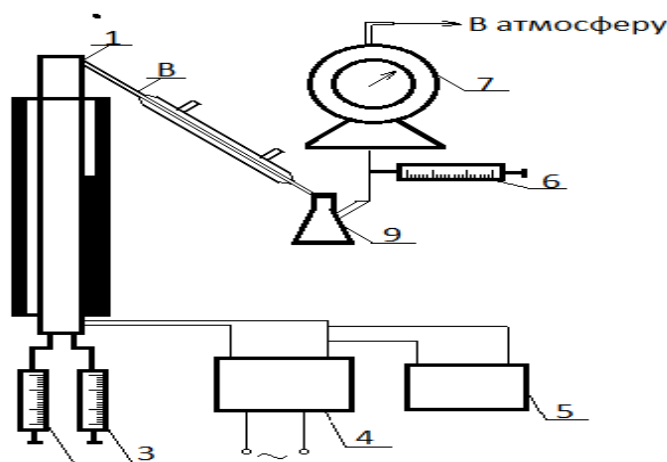


Рис.1. Лабораторная установка в процессе каталитического пиролиза
1- металлическая трубка; 2- печь; 3- термопара; 4,5- показатели;
6-термометр;7- газовый счетчик; 8- холодильник; 9- емкость жидкого продукта;

Поддержание температуры на необходимом уровне проводилось при помощи регулятора температуры.

В месте ввода сырья нами была положена тонкая металлическая сетка, на которую насыпались частицы кварца. Отобранные пробы газа анализировались на хроматографе. В реактор засыпался катализатор.

Исходное сырье подавалось в реактор с заданным расходом. Продукты реакции поступают в холодильник 8, газы проходят в газовый счетчик 7, жидкие продукты в приемник 9.

Катализатор можно регенерировать подачей в реактор воздуха при температуре 600°C в течении 2 часов.

Константа скорости разложения углеводородного сырья определялась по следующей формуле (4)

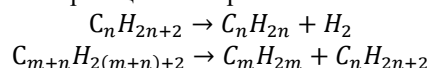
$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x \cdot (1 + \beta x)}{1 - x}$$

где τ – время; x – степень превращения; β – коэффициент, показывающий изменение объема реакционной смеси.

β можно определить исходя из объема на выходе из реактора и на входе:

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \beta \cdot x$$

V – объем на выходе; V_0 – объем на входе. Из литературных данных (5) известно, что основными реакциями пиролиза являются:



Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.716
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

Для этих реакций изменение изобарного потенциала можно рассчитать по следующим формулам (5):

$$\Delta G^0 = 33400 - 500n - 27,9T - 1,0nT$$

$$\Delta G^0 = 18700 - 500n - 26,9T - 1,0nT$$

n – число атомов углерода в углеводороде C_nH_{2n+2} .

Анализ уравнений показывает, что разрыв цепи термодинамически произойдет скорее, чем реакция дегидрирования. Выше температуры 297°C ΔG^0 становится отрицательной, а при 294°C $\Delta G^0 = 0$. Для реакции дегидрирования $\Delta G^0 = 0$ при температуре 669°C [6]. При температуре выше 827°C изобарный потенциал всех предельных углеводородов (кроме CH_4) выше, чем у этилена и поэтому все они могут использоваться как сырье для получения этилена. Все это имеет значение при проведении термического процесса, для которого основными факторами являются температура, время пребывания в зоне реакции. Температура и продолжительность реакций зависимы друг от друга факторы.

Увеличение времени пребывания сырья в реакторе приводит к разложению на углерод и водород. Поэтому время от 0,1 до 4 сек (7).

Проведение экспериментов.

В качестве катализаторов нами были использованы природные цеолиты – морденит и клиноптилолит.

Все цеолиты имеют каркас из тетрагональных слоев (8). Химический состав цеолитов $M_{x/n}(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y \cdot zH_2O$, где M – катионы с валентностью n (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+}), z – число молекул воды, отношение y/x меняется от 1 до 5 для разных типов цеолитов. Общим для обоих типов применяемых нами цеолитов является наличие трехмерного каркаса, образующего системы полостей и каналов, в которых находятся катионы и молекулы воды.

Клиноптилолиты и мордениты широко распространены в природе и являются ценными представителями цеолитов.

Клиноптилолит обладает высокими скоростями обменных реакций.

Морденит и клиноптилолит проявляют высокую термическую стойкость, характеризуются высоким отношением Si/Al .

В настоящее время цеолиты широко используются в качестве катализаторов в процессе каталитического крекинга. Поэтому нами использованы цеолиты добываемые в Азербайджане в качестве катализаторов каталитического пиролиза.

Главной характеристикой катализатора является его активность. Для изучения активности обеих катализаторов мы в реакторе пропускали сырье с постоянной скоростью. Продукты реакции разделялись на компоненты в хроматографической колонке. При последовательном вводе в реактор проб исходного сырья происходило изменение степени превращения, что показывало на изменение активности катализатора.

На рисунках 2 и 3 показано изменение выхода продуктов пиролиза фракции $120 - 230^\circ\text{C}$ из смеси Бакинских нефтей, свойства которых представлены в наших предыдущих работах(9).

Активность катализаторов по мере увеличения количества вводимых проб постепенно падала, но через какое – то время достигала стационарного состояния. Пиролиз проводился при температуре 650°C , время контакта $\approx 2,8 - 3,0$ сек. Объем вводимой пробы 6 мм^3 .

На рис. 2 представлены выход непредельных $\text{C}_2 - \text{C}_4$ при использовании модифицированного солью $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ морденита, а на рисунке 3 дан выход $\text{C}_2 - \text{C}_4$ на природном клиноптилолите.

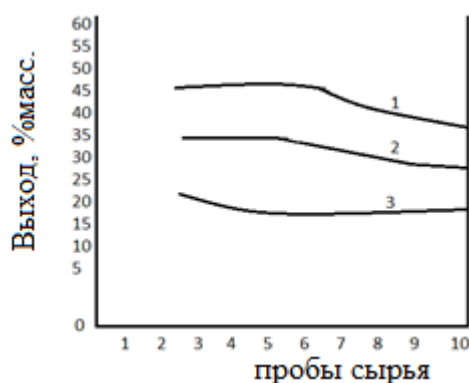


Рис.2. Выход фракций $\text{C}_2 - \text{C}_4$ на модифицированном мордените
1 – выход этилена; 2 – выход пропилена; 3 – выход Σ бутенов

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 8.716	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	OAJI (USA) = 0.350

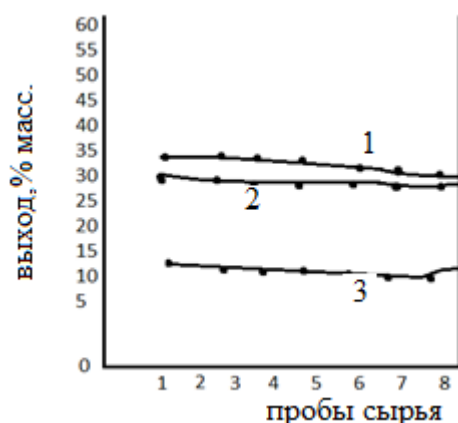


Рис.3. Выход фракций C₂ – C₄ на природном клиноптилолите
1 – выход этилена; 2 – выход пропилена; 3 – выход Σ бутенов

Как видно из рисунков 2 и 3 активность катализатора постепенно снижается по мере увеличения количества проб сырья. Но из рисунков видно, что активность катализатора значительна, выходы пропилена, этилена снижаются

незначительно, а суммарный выход бутенов увеличивается. В таблице приводится полный компонентный состав газовой пробы каталитического превращения фракции 120 – 230⁰С при температурах от 600 до 700⁰С.

Таблица 1. Компоненты газовой пробы при каталитическом превращении фракций 120 – 230⁰С

Вещество, выход % масс.	Температура, ⁰ С					
	600	650	700	600	650	700
	на модифицированном мордените			на природном клиноптилолите		
Водород	0,39	0,65	1,95	0,2	0,3	0,1
Метан	2,4	4,05	6,05	1,0	2,3	2,0
Этан	4,6	3,5	5,2	1,2	2,8	1,9
Пропан	11,9	5,1	2,1	4,1	3,9	2,75
Бутан	5,25	3,06	1,75	6,3	4,7	4,2
Пентан	2,95	0,95	0,55	1,9	1,6	1,4
i бутан	6,9	3,05	2,1	7,5	6,8	5,95
i пентан	3,83	2,3	1,4	3,9	3,4	2,8
этилен	21,88	38,54	40,2	30,4	33,5	34,6
пропилен	28,05	28,3	28,4	28,2	28,3	32,4
Σ бутенов	11,85	10,5	10,3	15,3	12,4	11,9
Σолефинов	61,78	77,34	78,9	73,9	74,2	78,9

Как видно из данных таблицы 1, клиноптилолит больше способствует реакции изомеризации, поэтому наблюдаются большие выходы изобутана и изопентана, чем этана, метана и водорода, также наблюдается увеличение выхода бутенов и пропилена, выход этилена незначительно уменьшается. Общй выход непредельных углеводородов при температурах 650 – 700⁰С примерно одинаковый.

Очевидно, что при применении обеих катализаторов, реакция протекает по карбоний – катионному механизму, но в случае применения клиноптилолита этот механизм более ярко

выражен. Образование C₁ – C₂ по карбоний – ионному механизму невелико и в газе находятся C₃ – C₄ и C₁ – C₂ в газе при проведении процесса на мордените при температуре 650⁰С равно 7,17%, а на клиноптилолите составляет 22,5%.

Так как самым стабильным является третичный карбоний – ион, поэтому при 600⁰С количество изобутана и изопентана на мордените составляет 10,73%, а на клиноптилолите 11,4%.

При температуре 700⁰С получают значительные количества этилена, пропилена, бутенов, но метана и этана получается на клиноптилолите значительно меньше, чем при

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.716
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

проведении пиролиза на мордените. Увеличение количества водорода при проведении процесса на мордените показывает, что с ростом температуры начинают играть роль радикальные цепные реакции. В случае применения клиноптилолита реакции все еще протекают по карбоний – катионному механизму. Предсказать схему пиролиза углеводородов является весьма сложной задачей, так как механизм пиролиза высших алканов – это совокупность значительного числа первичных и вторичных реакций. Поэтому можно

сказать, что при 600⁰C преобладает карбоний – ионный механизм реакций, а с повышением температуры до 700⁰C и выше возрастает радикально – цепной механизм.

Зависимость константы скорости разложения прямогонного бензина от температуры

$$K = 1,61 \cdot 10^6 \exp(-120,8/RT)$$

В таблице 2 даны выхода продуктов пиролиза фракции 120 – 230⁰C на модифицированном мордените и клиноптилолите.

Таблица 2. Выход продуктов при каталитическом пиролизе фракции 120 – 230⁰C

Вещество, выход % масс.	Температура, ⁰ C					
	600	650	700	600	650	700
	на модифицированном мордените			на природном клиноптилолите		
Газ	78,7	80,0	81	78,5	78,55	79,55
Пироконденсат	10,2	9,5	8,9	10,8	10,6	9,8
Тяжелая смола	5,0	4,0	3,2	4,8	4,7	4,2
Кокс	6,1	6,5	6,9	5,9	6,15	6,45
Содержание олефинов в газе	48,62	61,87	63,9	58,0	58,3	62,76

В таблице 3 приведены физико – химические свойства пироконденсата, полученного при проведении процесса каталитического пиролиза

на клиноптилолите при температуре 700⁰C и времени 3 сек.

Таблица 3. Физико – химические свойства пироконденсата

Показатели	Значения
Плотность, ρ_4^{20} , кг/м ³	785
Фракционный состав, ⁰ C	
Начало кипения	41
10% перегоняется при температуре	82
50% перегоняется при температуре	135
90% перегоняется при температуре	164
Конец кипения	174
Содержание углеводородов, % масс.	
Парафиновых	0,4
Нафтеновых	80,9
Ароматических	9,1
Непредельных	9,6
Показатель преломления	1,4485

Проведение пиролиза при высоких температурах без подачи водяного пара приводит к уменьшению удельной поверхности катализатора (1,10). Причиной снижения удельной поверхности, видимо, является удаление с поверхности катализатора гидроксильных групп, в результате чего образуется какое – то количество водяного пара. При этом исчезают два протонных центра и образуется один апротонный центр, то есть возникают пары кислота – основание (11).

Далее для сравнения мы провели каталитический пиролиз вакуумного газойля, выкипающего в пределах 350 – 500⁰C, взятого при перегонке смеси Бакинских нефтей. Суммарное содержание парафино – нафтеновых углеводородов в вакуумном газойле составляет 59% масс.

В таблице 4 представлены результаты пиролиза вакуумного газойля на обоих катализаторах.

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 8.716	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	OAJI (USA) = 0.350

Таблица 4. Выход продуктов при каталитическом пиролизе вакуумного газойля (350-500°C)

Вещество, выход % масс.	Температура, °C					
	600	650	700	600	650	700
	на модифицированном мордените			на природном клиноптилолите		
Водород	0,9	1,01	1,09	0,65	0,85	0,96
Метан	7,3	7,5	7,85	5,2	5,6	6,3
Этан	2,8	2,95	3,9	1,8	2,1	2,6
Пропан	1,0	1,2	1,5	0,8	0,7	0,65
Бутан	2,55	1,2	0,65	5,0	4,6	4,3
i бутан	0,85	1,05	1,2	4,5	4,2	4,0
этилен	12,1	8,2	20,1	10,65	17,2	18,7
пропилен	9,9	9,27	8,57	10,10	10,4	10,85
∑ бутенов	9,3	8,9	7,1	9,9	9,3	8,8
Пироконденсат	14,1	13,7	11,04	14,55	12,8	10,4
фракция >195°C	33,3	33,2	23,2	31,0	25,35	21,24
Кокс	5,9	20,09	13,8	6,05	6,9	11,2
Содержание олефинов в газе	31,3	36,3	35,7	31,85	37,1	30,05

Как видно из данных таблиц 1, 2 и 4 при пиролизе вакуумного газойля состав продуктов отличается от состава продуктов полученных при пиролизе фракции 120 – 230°C. Содержание этилена и пропилена снизилось, увеличилось

количество жидких продуктов. При пиролизе вакуумного газойля значительно увеличиваются выходы кокса. На рис.4 представлена зависимость выхода олефинов C₂ – C₄ от температуры процесса при пиролизе различных фракций.

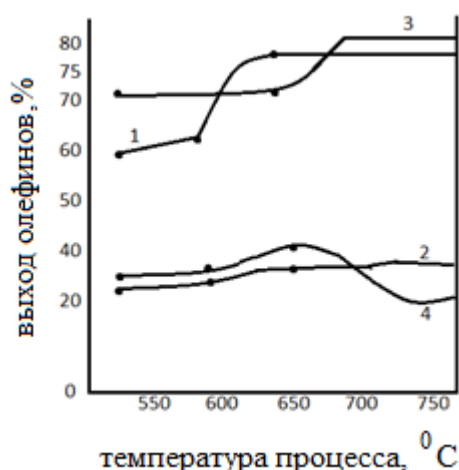


Рис. 4. Зависимость выхода олефинов C₂ – C₄ от температуры пиролиза различных фракций на мордените и клиноптилолите

1 – фр. 120 – 230°C на мордените; 2 – широкий вакуумный газойль на мордените;
3 – 120 – 230°C на клиноптилолите; 4 – широкий вакуумный газойль на клиноптилолите;

Как видно из рис. 4 с утяжелением сырья выхода фракций C₂ – C₄ уменьшается, что связано с повышенным содержанием в вакуумном газойле ароматических углеводородов. Очевидно, что при пиролизе на тяжелых видах сырья необходимо провести предварительную очистку сырья от сернистых соединений и ароматических углеводородов.

Заключение. В результате исследований каталитического пиролиза на модифицированном солью никеля мордените и природном клиноптилолите (оба цеолита находятся в Азербайджане) установлено, что наибольшие выходы олефинов C₂ – C₄ лежат в области температур 650 – 700°C. При пиролизе прямогонной фракции 120 – 230°C при 700°C

Impact Factor:

ISRA (India) = 4.971
ISI (Dubai, UAE) = 0.829
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 8.716
SJIF (Morocco) = 5.667

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

получается около 35 – 40% этилена и 28 – 32% пропилена. При пиролизе на клиноптилолите повышается выход пропилена и бутенов. При пиролизе вакуумного газойля (350 – 500⁰C) выход олефиновых углеводородов уменьшается больше,

чем в 2 раза и повышается выход жидких продуктов и кокса. При использовании клиноптилолита увеличивается количество изобутана и изопентана.

References:

1. Movsumzade, Je.M., et al. (2000). *Prirodnye i sinteticheskie ceolity, ih poluchenie i primenenie.* (p.2300). Ufa: Reaktiv.
2. Bashirov, R.F., Murtazin, F.R., & Zhirnov, B.S. (2001). *Piroliz neftjanyh frakcij na mikrosfericheskom ceolitsoderzhashhem katalizatore.* – Sb. tezisov dokladov mezhdunarodnoj nauchno – prakticheskoj konferencii «Neftegazopererabotka i neftehimija – problemy i perspektivy». Ufa.
3. Jusifzade, A.A., & Dadaeva, G.Ch. (2018). Coker liquid products catalytic pyrolysis – Spirit time certificate. Autor von wissenschaftlichen Artikun inder *Asgabe dezzeitsenrifi*, № 8, pp.9 – 14.
4. (1984). *Obshhaja himicheskaja tehnologija. V 2 – h tomah.* Pod red. Muhlenova I. P. (p.256). M. Vysshaja shkola, T.I.
5. Klimenko, P.A. (1962). *Poluchenie jetilena iz nefti i gaza.* (p.236). Moscow: Gosud. nauchno – tehnickoe izdatel'stvo neftjanoj i gorno – toplivnoj literatury.
6. Gol'dshtejn, R. (1961). *Himicheskaja pererabotka nefti.* Per. s angl. (p.423). Moscow: Izd – vo inostrannoju literatury.
7. Bashirov, R.F. (2002). *Razrabotka i optimizacija processa piroliza uglevodorodnogo syr'ja na otrabotannom ceolitsoderzhashhem katalizatore.* – Dissertacija na soiskanie uchenoj stepeni k.t.n. (p.174). Ufa.
8. Ganbarov, D.M., & Amirov, S.T. (2001). *Strukturnaja himija ceolitov.* (p.242). Baku: Jel'm.
9. Jusifzade, A.A., Dadaeva, G.Ch., & Abbasly, N.A. (2019). Coker liquid products catalytic pyrolysis. *Colloquim – journal – Wydrukowano w Chocimska 24,00 – 001 Warszawa, Poland - № 10*, pp.197 – 202.
10. Jakobs, P. (1983). *Karbonijnaja aktivnost' ceolitov.* Per s angl. (p.144). Moscow: Himija.
11. Levinter, M. E., & Ahmetov, S. A. (1992). *Glubokaja pererabotka nefti.* (p.224). Moscow: Himija.