

На правах рукописи



**Чалов Кирилл Вячеславович**

**Каталитический пиролиз нефтешламов**

Специальность 05.17.04 – Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2013**

Работа выполнена на кафедре Биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,  
**Сульман Эсфирь Михайловна**  
Заведующая кафедрой Биотехнологии и химии  
Тверского государственного технического  
университета

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Бухаркина Татьяна Владимировна**  
Заведующая кафедрой Химической технологии  
углеродных материалов Российского химико-  
технологического университета имени  
Д.И.Менделеева  
кандидат химических наук, доцент  
**Юловская Виктория Дмитриевна**  
Заместитель проректора по научно-  
исследовательской работе Московского  
государственного университета тонких химических  
технологий имени М.В.Ломоносова

Ведущая организация: Объединенный институт высоких температур  
Российской академии наук

Защита состоится «20» декабря 2013 г. в 10 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 при Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в ауд. 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.02



Староверов Д.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы и общая характеристика работы

В процессах добычи, транспортировки и хранения нефти, а также при производстве нефтепродуктов происходит образование нефтесодержащих отходов (нефтешламов). Нефтешламы являются одним из наиболее опасных загрязнителей поверхностных и подземных вод, почвенно-растительного покрова (III класс опасности). Доля нефтешламов в России, по разным оценкам, может достигать 5÷8% от объёма годовой добычи нефти, при этом большая их часть складывается в шламоборниках. Хранение нефтешламов требует финансовых затрат на их содержание, что приводит к удорожанию нефтепродуктов. Это является свидетельством нерационального и низкоэффективного использования ископаемых топлив.

Нефтешламы, в состав которых входят нефтепродукты, вода и механические примеси (песок, глина, оксиды металлов и т.п.), имеют переменный состав, что усложняет их утилизацию. Технологии переработки нефтешламов, применяемые в промышленных масштабах, являются достаточно дорогостоящими и трудоемкими, а объемы утилизации нефтешламов существенно отстают от объемов их накопления.

В условиях ограниченности запасов нефти, разработка эффективной технологии переработки нефтешламов с получением газообразных и жидких углеводородов, отвечающая экологическим нормам, является важной и актуальной задачей.

Термические методы переработки нефтешламов по сравнению с физическими, химическими, физико-химическими и биологическими методами обладают рядом преимуществ. Это отсутствие дорогостоящих стадий разделения; возможность переработки сырья с высокой зольностью; отказ от использования растворителей и микроорганизмов; отсутствие отходов и продуктов, требующих утилизации (фильтрующие элементы, гидрофобные капсулированные продукты и т.п.). Каталитический пиролиз нефтешламов является одним из наиболее перспективных термических методов, так как позволяет получать ценные газообразные и жидкие продукты для химической и энергетической промышленности.

Использование катализаторов в процессе пиролиза позволяет снизить температуру процесса, увеличить степень конверсии нефтешламов, а также выход газообразных и жидких продуктов. Кроме того, катализаторы могут существенно повлиять на химический состав жидких продуктов пиролиза, повышая выход ароматических и алкилароматических углеводородов, что особенно ценно при переработке тяжелой нефти.

Катализаторы на основе хлоридов металлов проявляют высокую активность в процессах термодеструкции органического сырья. Пиролиз нефтешламов в присутствии хлоридов металлов является перспективным направлением исследований.

**Цель работы** заключалась в разработке основ технологии пиролиза нефтешламов в присутствии хлоридов металлов и установлении физико-химических закономерностей процесса.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка физико-химических основ и технологических принципов пиролиза нефтешламов, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности;
- исследование влияния параметров процесса пиролиза (температура, содержание минеральной фракции в нефтешламе, химическая природа и содержание хлорида металла) на конверсию нефтешламов в жидкие и газообразные продукты;
- изучение зависимости состава и теплоты сгорания пиролизных газов от температуры процесса и химической природы хлорида металла;
- исследование состава жидких продуктов и твердого остатка каталитического пиролиза нефтешламов при оптимальных условиях проведения процесса;
- исследование кислотных свойств катализатора;
- построение кинетической модели каталитического процесса пиролиза нефтешламов с оценкой ее статистической достоверности и расчет кинетических параметров процесса.
- разработка принципиальной схемы каталитического пиролиза нефтешламов в присутствии хлорида металла.

### **Научная новизна и практическая ценность**

Впервые проведено физико-химическое исследование процесса пиролиза нефтешламов в присутствии хлоридов металлов. Изучено влияние температуры, содержания минеральной фракции в нефтешламе, химической природы и содержания хлоридов металлов на выход, состав и свойства газообразных, жидких и твердых продуктов пиролиза. Проведен поиск оптимальных условий проведения процесса.

Экспериментальные данные, полученные в результате изучения процесса пиролиза нефтешламов, были использованы для определения кажущейся энергии активации стадий процесса пиролиза. Проведено кинетическое моделирование некаталитического и каталитического процесса пиролиза нефтешламов в присутствии хлорида кобальта.

Применение катализатора в процессе пиролиза нефтешламов позволило повысить эффективность процесса переработки отходов за счет увеличения массовой доли жидких и газообразных продуктов, а также повышения их теплоты сгорания. Кроме того, применение катализатора позволило снизить температуру процесса пиролиза.

Разработана принципиальная технологическая схема процесса каталитического пиролиза нефтешламов.

Подана заявка на патент «Способ увеличения выхода жидких и газообразных углеводородов из нефтесодержащих отходов» рег. № 2013135691.

Представленные исследования проводились в рамках реализации научных проектов: № 11-08-00229а «Создание теоретических основ по технологии переработки нефтешламов в газообразные продукты»; № 13-08-00884 А «Разработка теоретических основ термokatалитической переработки биомассы и нефтесодержащих отходов с получением энергии».

Для подтверждения эффективности разработанного метода низкотемпературного каталитического пиролиза проведены опытно-промышленные испытания термokatалитической переработки нефтешламов ЗАО «РОСТОРФИНВЕСТ». Проведенные испытания подтвердили высокую эффективность данного метода переработки органического сырья.

По результатам диссертационной работы разработаны и внедрены в учебный процесс методические материалы, а также экспериментальный стенд для исследования газообразных продуктов деструкции. Результаты исследований используются студентами при изучении курса «Химия высокомолекулярных соединений».

#### **Личный вклад автора**

Непосредственно автором были проведены исследования влияния параметров процесса пиролиза (температура, содержание органической части в исходном сырье, химическая природа и содержание катализатора) на деструкцию нефтешламов, также исследованы газообразные продукты методами газовой хроматографии и калориметрии. Автор принимал участие в исследовании жидких и твердых продуктов пиролиза нефтешлама физико-химическими методами: ИК-спектроскопия диффузионного отражения, газовый хроматомасс-спектрометрический анализ, анализ площади удельной поверхности, рентгенфлуоресцентный анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, атомно-абсорбционный анализ, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия.

#### **Апробация работы**

Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011); IV Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2011» (Москва, 2011); Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы для молодежи «Комплексное использование вторичных ресурсов (рециклинг отходов)» (Санкт-Петербург, 2011); VIII международной конференции «Инновационные нефтехимические технологии – 2012» (Нижекамск, 2012); XX Международном конгрессе по химической технологии «CHISA 2012» (Чехия, Прага, 2012); XX Меж-

дународной конференции по химическим реакторам «CHEMREACTOR-20» (Люксембург, 2012); VII Московском международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2013); 10-й конгрессе по прикладному катализу в тонком химическом синтезе «CAFC 10» (Финляндия, Турку, 2013).

### **Публикации**

По результатам настоящей работы опубликовано 15 работ, в том числе 6 в журналах перечня ВАК.

### **Структура и объем диссертации**

Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Текст изложен на 149 страницах, включает 65 рисунков, 31 таблицы. Список использованных источников содержит 161 наименование.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В **первой главе "Литературный обзор"** рассмотрены: источники образования нефтешламов, их химический состав и свойства. Подробно описаны современные методы утилизации нефтешламов. Особое внимание уделено технологии пиролиза, а также влиянию условий проведения процесса на выход ценных продуктов пиролиза. Подробно рассмотрены механизмы термической и каталитической деструкции углеводородов (УВ). Обобщены имеющиеся в литературе данные по катализаторам процесса пиролиза углеводородов нефти.

Во **второй главе "Методики проведения экспериментов и анализов"** представлены: описание лабораторной установки пиролиза; методика проведения экспериментов пиролиза нефтешламов в присутствии хлоридов металлов; характеристики сырья и вспомогательных материалов; методики выполнения анализов.

Для исследования процесса каталитического пиролиза использовались следующие хлориды металлов: KCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Исследования проводились на модельном нефтешламе, изготовленном из кварцевого песка (фракция 0,1-0,4мм) и нефти Каспийского месторождения, взятые в различных массовых соотношениях.

Для анализа состава смеси газообразных продуктов пиролиза использовался комплекс лабораторных средств на основе газовых хроматографов «Кристаллюкс 4000М» и «Газохром 2000».

Кислотные свойства катализатора исследовались с помощью ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного ацетонитрила, а термическое разрушение нефтешлама с катализатором посредством термогравиметрического анализа (ТГА) и

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Физико-химические свойства жидких и твердых продуктов пиролиза нефтешлама исследовались следующими методами: газовая хроматомасс-спектрометрия; адиабатическая бомбовая калориметрия; низкотемпературная адсорбция азота; рентгенфлуоресцентный анализ (РФА); рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС); атомно-абсорбционный анализ.

В третьей главе «Результаты экспериментов и их обсуждение» представлены результаты исследования влияния условий проведения процесса пиролиза (температура, содержание минеральной фракции, газовая среда, наличие катализатора) на выход газообразных, жидких и твердых продуктов; а также результаты физико-химических исследований продуктов пиролиза.

Влияние температуры, содержания минеральной фракции в нефтешламе, массовой доли и химической природы катализатора на процесс пиролиза оценивалось по изменению следующих параметров: массового распределения газообразных, жидких и твердых продуктов; объема и скорости образования газообразных продуктов; состава и теплотворной способности газообразных и жидких продуктов.

Исследование влияния условий процесса пиролиза нефтешлама проводилось при температуре 500°C, найденной в результате поисковых экспериментов.

Исследование влияния соотношения минеральной и органической фракций в нефтешламе на конверсию в процессе пиролиза проводилось при варьировании содержания исходной нефти в модельном нефтешламе от 10 до 100% (масс.). По экспериментальным данным (рис. 1), можно сделать вывод, что с возрастанием содержания минеральной фракции в нефтешламе увеличивался выход твердого остатка,

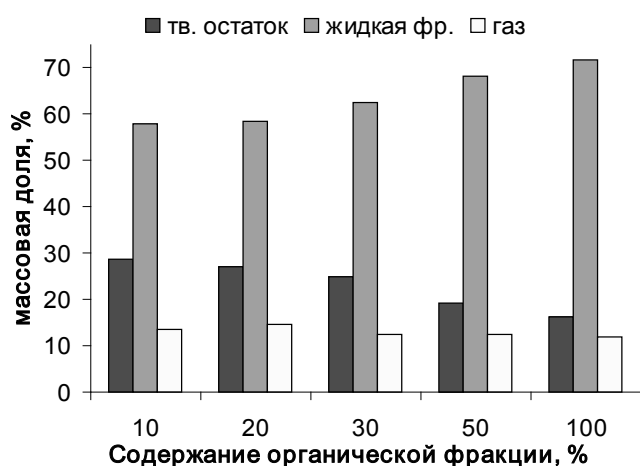


Рис. 1 – Зависимость массовой доли продуктов пиролиза от содержания органической фракции в нефтешламе (t=500°C)

снижался выход жидких продуктов и незначительно повышался выход газообразных продуктов, проходя через максимум при содержании органической фракции 20% (масс.). Так, при пиролизе нефтешлама с содержанием органической фракции 10-20% (масс.) наблюдался наибольший выход газообразных и твердых продуктов, что, возможно, связано со следующими факторами. Во-первых минеральная фракция нефтешлама содержала незначительное количество металлов Fe и Cu, определенных методом рентгенфлуоресцентного анализа. Эти ме-

таллы могли выступать в качестве активных центров, ускоряющих протекание реакций расщепления, дегидрирования, конденсации, а также коксообразования, что могло приводить к нарастанию твердых углеродсодержащих соединений на их поверхности. Во-вторых, минеральная фракция нефтешлама, состоящая в основном из кремнезема (более 90% масс.  $\text{SiO}_2$ ) могла выступать в качестве теплоносителя, увеличивая теплопроводность системы (коэффициент теплопроводности:  $\text{SiO}_2$  (0% влажн.) – 0,33 Вт/(м·К), нефти (средне знач.) – 0,13 Вт/(м·К)). Следовательно, частицы минеральной фракции могли быть центрами локального перегрева, что увеличивало скорость деструкции нефтешлама.

Для дальнейшего исследования процесса был выбран образец нефтешлама с содержанием органической фракции 20% (масс.), при пиролизе которого наблюдался большой выход газообразных продуктов с высокой теплотой сгорания. Это может быть использовано при создании технологии переработки нефтешламов с высокой зольностью, так как при ликвидации разливов нефти и при отстаивании в шламонакопителях возможно образование нефтешламов с высоким содержанием минеральной фракции.

Исследование влияния хлоридов металлов на конверсию нефтешлама проводилось при температуре процесса 500°C и содержании органической фракции в модельном нефтешламе 20% (масс.). Результаты исследования влияния хлоридов металлов на выход твердых, жидких и газообразных продуктов в процессе пиролиза модельного нефтешлама представлены в таблице.

Согласно литературным данным, каталитическая активность хлоридов металлов в электрофильных процессах связана с их относительной кислотностью, которая способствует протеканию как реакций разрыва связей С-С с образованием жидких и газообразных продуктов, так и реакций смоло- и коксообразования.

Таблица

Массовая доля продуктов пиролиза с добавлением хлоридов металлов (10 % от массы органической фракции)

Продукт пиролиза	некат.	$\text{CoCl}_2$	$\text{FeCl}_2$	$\text{NiCl}_2$	$\text{ZnCl}_2$	$\text{KCl}$	$\text{NaCl}$	$\text{FeCl}_3$	$\text{MgCl}_2$	$\text{AlCl}_3$
Тв. остаток	27,0	17,0	22,0	21,0	20,6	26,0	27,0	29,5	37,5	42,0
Жидкая фр.	58,5	64,5	60,2	59,5	60,4	58,8	55,9	52,2	46,5	43,2
Газ	14,5	18,5	17,8	19,5	19,0	15,2	17,1	18,3	16,0	14,8

По относительной кислотности можно разделить исследуемые катализаторы на 3 группы:

а) катализаторы с низкой кислотностью, малоактивные или неактивные в процессе пиролиза ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ );



б) катализаторы с высокой кислотностью, обладающие высокой активностью в процессах пиролиза с преимущественным образованием твердых продуктов ( $MgCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ );

в) катализаторы, характеризующиеся меньшей кислотностью по сравнению с  $MgCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ , но проявляют относительно высокую активность с преимущественным образованием жидких продуктов ( $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_2$ ).

Хлориды натрия и калия практически не оказывали влияния на конверсию нефтешлама в жидкие и газообразные продукты. Хлорид железа (III), а также хлориды магния и алюминия проявляли высокую активность, что приводило к возрастанию выхода твердых и газообразных продуктов, возможно, за счет ускорения реакций разрыва связей C-C с образованием летучих продуктов и реакций смолообразования. Хлорид железа (II), хлориды кобальта, никеля и цинка проявляли достаточно высокую активность в процессе пиролиза нефтешлама, приводящую к увеличению конверсии нефтешлама в жидкие и газообразные продукты, что важно с практической точки зрения. Наибольшее значение массовой доли газообразных и жидких продуктов наблюдалось при использовании хлорида кобальта и составило 41 и 9 % (масс.), соответственно, по сравнению с некаталитическим процессом.

На рисунке 2 представлена зависимость объема выделяемых газообразных продуктов от химической природы используемого хлорида металла. Основными компонентами газообразных продуктов пиролиза нефтешлама являлись метан, этан, этилен, пропан и водород. Объем образующихся оксида углерода

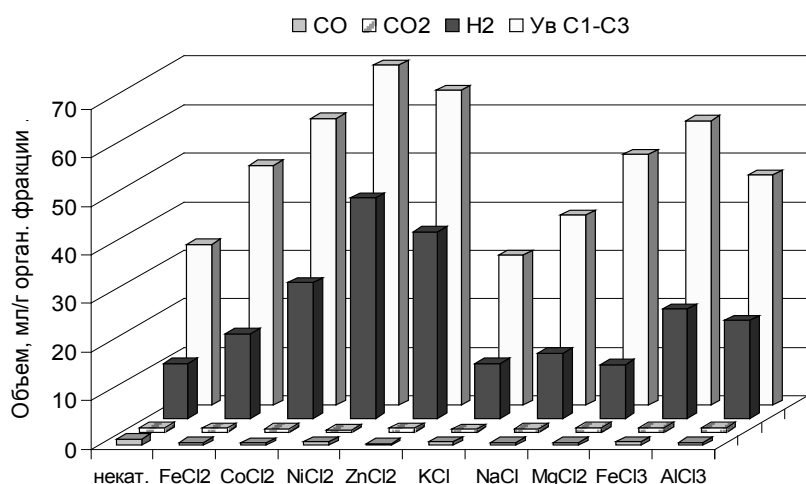


Рис. 2 – Зависимость объема газообразных продуктов (н.у.) пиролиза от химической природы используемого катализатора (10% от массы нефти) при  $t = 500^{\circ}C$  и содержания органической фракции (20% масс.)

кислота углерода (II) и оксида углерода (IV) в процессе пиролиза нефтешлама как в присутствии хлоридов металлов, так и без них не превышал 2% от объема газообразных продуктов. В случае использования хлорида калия, проявляющего низкую относительную кислотность, практически отсутствовало изменение состава и объема газообразных продуктов по сравнению с газообразными продуктами некаталитического процесса, также в присутствии хлорида натрия незначительно возрастал объем углеводородов  $C_1-C_3$  и водорода.

Применение остальных исследуемых хлоридов металлов приводило к росту объема газообразных продуктов более чем на 40% по сравнению с некаталитическим процессом. В присутствии хлорида кобальта, цинка и никеля, характеризующихся меньшей относительной кислотностью по сравнению с  $AlCl_3$ , происходило наибольшее возрастание объемов газообразных продуктов в 2,1; 2,4 и 2,9 раз, соответственно, по сравнению с некаталитическим процессом.

Влияние хлоридов металлов на общую теплоту сгорания пиролизного газа представлено на рисунке 3. При использовании хлоридов металлов наблюдался рост общей теплоты сгорания газовой смеси, что могло объясняться возрастанием выхода газообразных углеводородов с высокой теплоценностью. Исключением является хлорид калия, при добавлении которого в процессе пиролиза образовывались газообразные продукты с более низкой теплотой сгорания, чем при некаталитическом процессе. Наибольшее значение

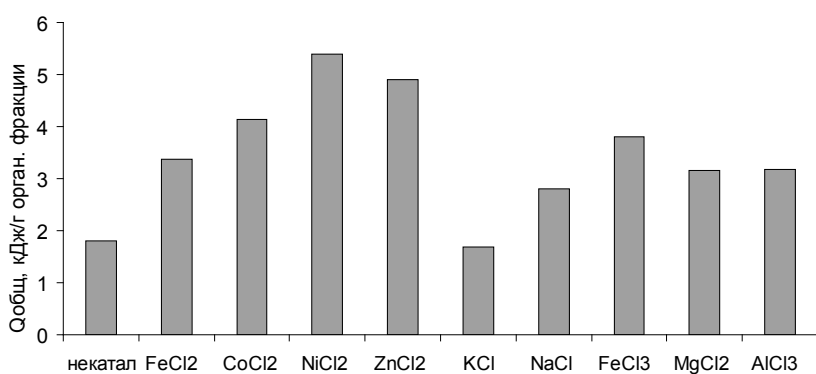


Рис. 3 – Зависимость общей теплоты сгорания газообразных продуктов пиролиза от вида используемого хлорида металла

общей теплоты сгорания газообразных продуктов достигалось в процессе при использовании хлорида кобальта, цинка и никеля. Повышение теплоты сгорания газа при добавлении соответствующих хлоридов в процесс пиролиза нефтешлама составляло 2,3; 2,7 и 3 раза соответственно.

Хлориды кобальта, никеля и цинка показали наилучшую эффективность в процессе пиролиза нефтешлама и могут быть использованы в качестве катализаторов пиролиза в зависимости от поставленной цели: повышение конверсии нефтешлама в газообразные и жидкие продукты или увеличение выхода горючих газов с высокой теплотой сгорания. Для исследования влияния концентрации катализатора на процесс пиролиза нефтешлама был выбран хлорид кобальта.

Влияние концентрации хлорида кобальта в нефтешламе на массовое распределение продуктов пиролиза представлено на рисунке 4. При добавлении 2% (масс.) хлорида кобальта наблюдалось незначительное возрастание конверсии нефтешлама в газообразные продукты. Внесение 5%  $CoCl_2$  повышало долю жидких и газообразных продуктов на 15% по сравнению с некаталитическим процессом. Увеличение конверсии нефтешлама в жидкие и газообразные продукты в присутствии хлорида кобальта связано с более глубокой деструкцией нефтешлама.

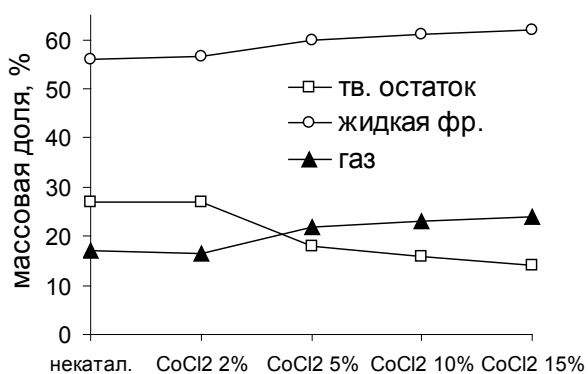


Рис. 4 – Влияние содержания хлорида кобальта (в % (масс.) из расчета на массу нефти) на массовое распределение продуктов пиролиза нефтешламов при  $t = 500^{\circ}\text{C}$  и содержании органической фракции (20% масс.)

увеличение объемов метана, этана, этилена и пропана по сравнению с некаталитическим процессом в 2,1; 2,3; 3,1 и 2,0 раза, соответственно. Повышение концентрации катализатора свыше 5% практически не приводило к росту объема газообразных углеводородов. При добавлении 2% хлорида кобальта наблюдался прирост объема водорода в 1,7 раза по сравнению с некаталитическим процессом, при дальнейшем повышении концентрации катализатора объем водорода возрастал незначительно.

Анализ данных по теплоте сгорания газовой смеси (рис. 6) показывает, что при повышении концентрации хлорида кобальта происходит возрастание общей теплоты сгорания газообразных продуктов за счет увеличения количества углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_3$  (рис. 5). При концентрации хлорида кобальта 15% (масс.) наблюдалось снижение общей теплоты сгорания газов пиролиза по сравнению с концентрацией хлорида кобальта 5% (масс.), что объяснялось возрастанием выхода низкомолекулярных газообразных продуктов пиролиза. Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальным содержанием хлорида кобальта является 5% (масс.).

При содержании  $\text{CoCl}_2$  в пробе 15% (масс.) наблюдался незначительный прирост массы жидких и газообразных продуктов на 8 и 2% (масс.), соответственно, по сравнению с жидкими и газообразными продуктами, полученными при пиролизе нефтешлама с  $\text{CoCl}_2$  5% (масс.).

Зависимость объема газообразных продуктов пиролиза от концентрации хлорида кобальта представлена на рисунке 5. Значительный рост объемов углеводородной составляющей наблюдался при концентрации хлорида кобальта 5% (масс.). При добавлении 5% хлорида кобальта происходило увеличение

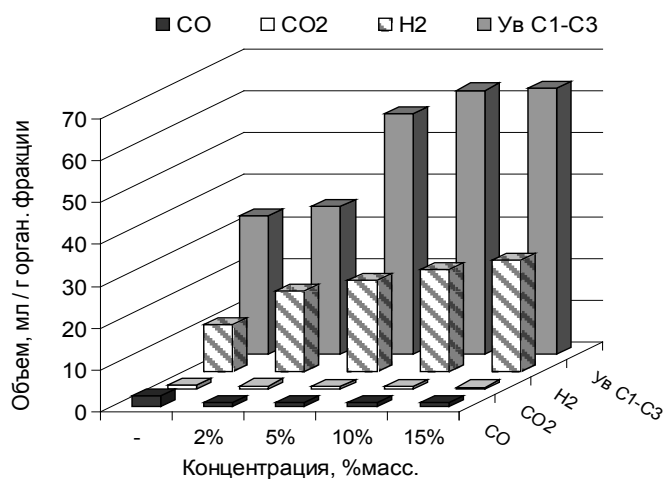


Рис. 5 – Зависимость объемов газообразных продуктов (н.у.) пиролиза от концентрации хлорида кобальта при  $t = 500^{\circ}\text{C}$  и содержании органической фракции (20% масс.)

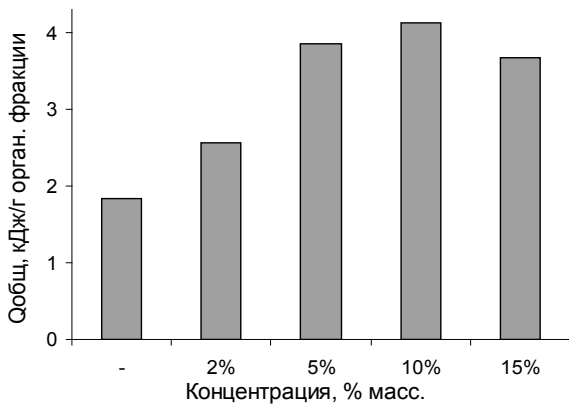


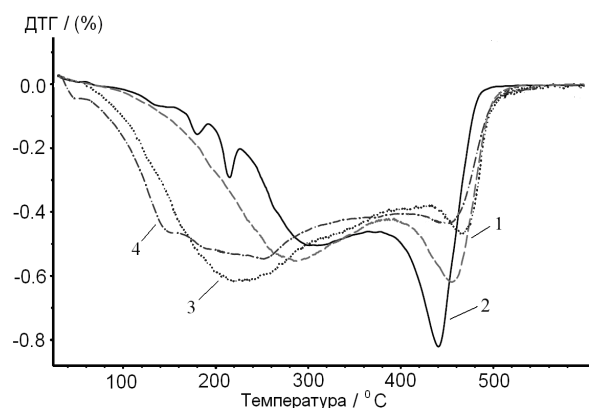
Рис. 6 – Зависимость общей теплоты сгорания газообразных продуктов пиролиза от концентрации хлорида кобальта

рида кобальта в качестве катализатора пиролиза оказывало каталитическое действие в первую очередь на тяжелые фракции нефти. Как видно из дифференциальных кривых 1 и 2, максимальная скорость потери массы образца в случае применения хлорида кобальта соответствует температуре 440°C, а для образца нефтешлама без использования катализатора – 470°C. Применение хлорида кобальта снижает температуру деструкции нефтешлама по сравнению с образцом без катализатора, а также сокращает время процесса пиролиза в аналогичном температурном режиме. Таким образом, в процессе пиролиза нефтешлама с высоким содержанием тяжелых нефтяных фракций наиболее перспективно применять  $\text{CoCl}_2$ .

Анализ данных ДСК (рис. 8) показывает, что термодеструкция нефтешлама в присутствии катализатора, так и без него представляет собой эндотермический процесс. При использовании хлорида кобальта происходило снижение температуры деструкции тяжелых нефтяных фракций нефтешлама на 30°C по сравнению с некаталитическим процессом (пик I, II). Это свидетельствует о снижении термической устойчивости углеводородов с большой молекулярной массой в присутствии катализатора.

Применение в процессе пиролиза веществ, проявляющих кислотные свойства, оказывает значительное влияние на деструкцию углеводородов, входящих в состав

Методом ТГА исследовалось влияние хлоридов кобальта, никеля и цинка на процесс пиролиза нефтешлама (рис. 7). При использовании хлоридов цинка и никеля в качестве катализаторов процесса пиролиза, кривые потери массы имели другой вид, чем в случае хлорида кобальта. Исходя из вида кривых потери массы (кривая 3 и 4)  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{NiCl}_2$  оказывали большее каталитическое действие на легкие фракции нефти, что выражалось в увеличении выхода углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_3$  и водорода по сравнению с хлоридом кобальта (рис. 2). Применение хлоридов



1 – нефтешлам +  $\text{CoCl}_2$ ; 2 – нефтешлам; 3 – нефтешлам +  $\text{ZnCl}_2$ ; 4 – нефтешлам +  $\text{NiCl}_2$

Рис. 7 – Дифференциальный вид кривых ТГА для исследуемых образцов при скорости нагревания 10 °C / мин

нефтешлама, поскольку механизм протекания процесса во многом зависит от наличия кислотных центров в реакционной системе. Наличие льюисовских кислотных центров при взаимодействии хлорида кобальта с нефтешламом было подтверждено методом ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного ацетонитрила.

На рисунке 9 видно, что при адсорбции  $CD_3CN$  в спектре образца кобальтового катализатора, появляются полосы поглощения, характерные для  $C\equiv N$  валентных колебаний ( $2302-2307\text{ см}^{-1}$ ), которые принадлежат молекулам дейтерированного ацетонитрила, адсорбированного на льюисовских кислотных центрах.

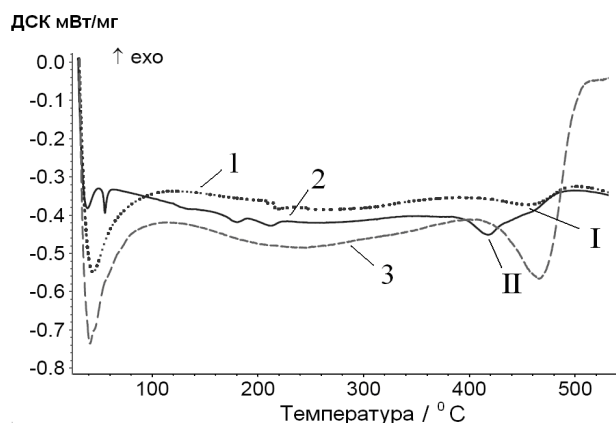


Рис. 8 – Данные ДСК для исследуемых образцов при скорости нагревания  $10\text{ °C} / \text{мин}$ : 1 – нефтешлам; 2 – нефтешлам +  $CoCl_2$ ; 3 – нефтяная фракция

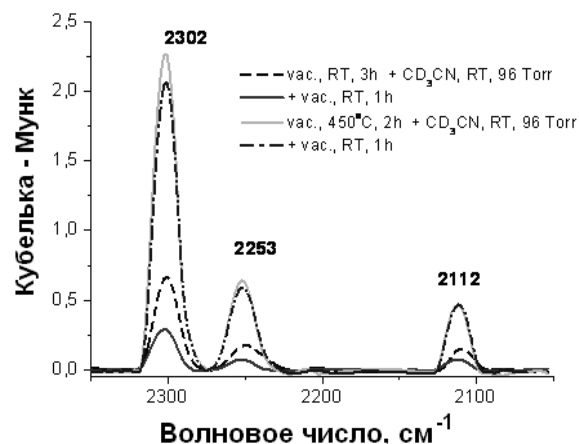
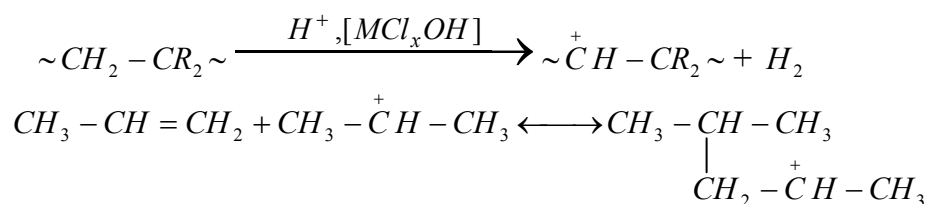


Рис. 9 – DRIFT спектры адсорбированного  $CD_3CN$  образца хлорида кобальта нанесенного на песок

Используемый в процессе пиролиза хлорид кобальта, проявляющий кислотные свойства, по-видимому, изменяет механизм деструкции углеводородов с радикального на ионный посредством образования карбокатионов, инициирующих процесс деструкции:



Определение состава жидких продуктов пиролиза, полученных при оптимальных условиях, было проведено методом газовой хроматомасс-спектрометрии. Анализ жидких продуктов пиролиза, представленных на рисунке 10, показал, что жидкости имеют сложный углеводородный состав. Для жидких продуктов, полученных в присутствии хлорида кобальта 5% (масс.) наблюдалось смещение максимума распределения n-алканов из области  $C_{12-15}$  в область  $C_{14-17}$  по сравнению с жидкими продуктами, полученными в некаталитическом процессе. При использовании хлорида кобальта в процессе пиролиза происходило изменение состава жидких продуктов. В его присутствии возрастало содержание

разветвленных предельных углеводородов  $C_{13}$ - $C_{29}$ , непредельных углеводородов, уменьшалось содержание циклических насыщенных углеводородов и ароматических углеводородов в жидких продуктах. Применение хлорида кобальта 5% (масс.) в процессе пиролиза нефтешлама при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  увеличивало массу жидких продуктов на 9% (масс.).

Теплота сгорания жидких продуктов была определена на бомбовом адиабатическом калориметре. Результаты анализа показали, что применение хлорида кобальта в процессе пиролиза нефтешлама приводит к повышению удельной теплоты сгорания жидких продуктов на 2% по сравнению с жидкими продуктами некаталитического процесса.

Жидкие продукты пиролиза каталитического и некаталитического процесса исследовались с помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии на содержание в них кобальта. Анализ данных показал, что в процессе пиролиза используемый хлорид кобальта не мигрировал в состав жидких продуктов. Экспериментальные данные, полученные с помощью рентгенфлуоресцентного анализа твердого остатка пиролиза нефтешлама, подтверждают этот факт, поскольку кобальт полностью оставался в составе твердого остатка.

Для оценки сорбционных свойств твердого остатка пиролиза определялись площадь удельной поверхности и распределение пор по объему методом низкотемпературной адсорбции азота. Анализ данных показал, что твердый продукт, образующийся при различных температурах проведения процесса, обладал невысокими значениями площади удельной поверхности до  $7 \text{ м}^2/\text{г}$ . Низкое значение площади поверхности объясняется тем, что твердый остаток пиролиза представлял собой минеральную фракцию, покрытую пиролитическим графитом (согласно данным РФЭС). Содержание пиролитического графита, рассчитанное по материальному балансу, не превышало 5% (масс.) от массы твердого остатка.

Методом РФЭС на поверхности твердого остатка был обнаружен кобальт. Энергия связи  $\text{Co } 2p_{3/2}$  составляла  $781,7 \text{ эВ}$ , что соответствует  $\text{Co}^{+2}$ , координированному с

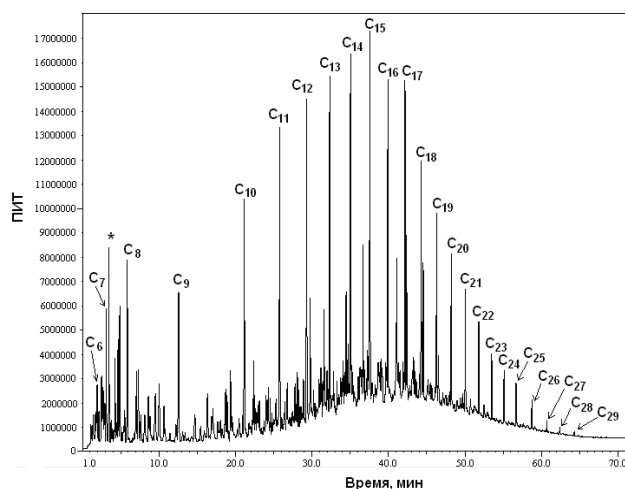


Рис. 10 – Хроматограмма по полному ионному току образца жидкого продукта пиролиза, полученного при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  с использованием  $\text{CoCl}_2$  5%:  $C_6$ - $C_{29}$  – нормальные алканы; \* – метилциклогексан.

кислородсодержащими функциональными группами органических веществ. Таким образом, кобальт сохраняет свою степень окисления.

В четвертой главе «Математическое моделирование процесса пиролиза нефтешлама по данным ТГА» представлена математическая обработка с помощью программы «NETZSCH Thermokinetics 3.1» экспериментальных данных термогравиметрического анализа образцов нефтешлама (НШ) с добавлением хлорида кобальта 5% (масс.), так и без него при различных скоростях нагрева (1, 5, 10, 15 и 20°C). Анализ данных термогравиметрических кривых показал, что остаточная масса образца не зависит от скорости нагрева, что, возможно, говорит об отсутствии в процессе деструкции нефтешлама параллельных конкурирующих реакций.

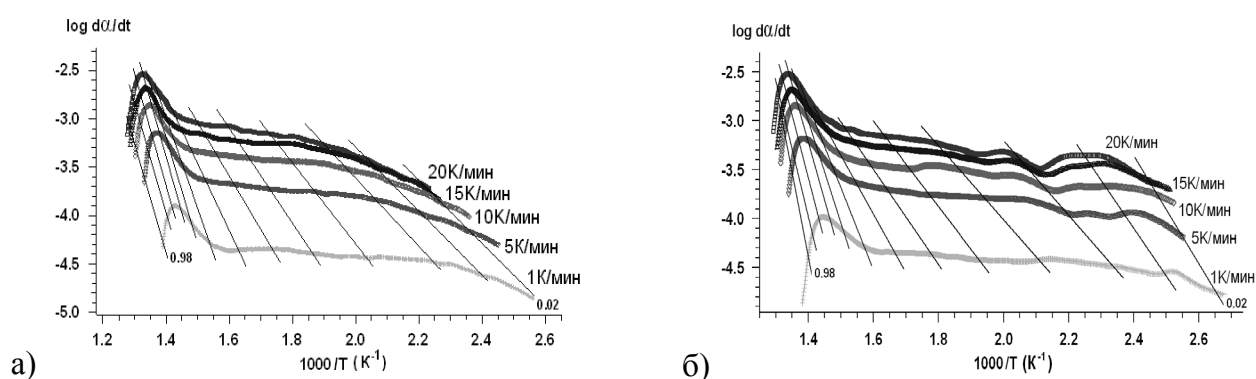


Рис. 11 – Кинетические кривые для образцов нефтешлама, полученные по методу Фридмана: а) нефтешлам, б) нефтешлам с добавлением  $\text{CoCl}_2$  (5%масс.)

Методами «модель-независимого» анализа было установлено, что некаталитический и каталитический пиролиз представляет собой многостадийный процесс, состоящий минимум из 3-х стадий. С помощью метода Фридмана было установлено, что начало процесса деструкции нефтешлама в присутствии хлорида кобальта, так и без него протекает в диффузионной области, так как линии, соединяющие экспериментальные точки, в области  $0,02 \leq \alpha \leq 0,1$  имеют меньший угол наклона к оси абсцисс, чем линии изоконверсии (рис. 11 а и б). Были определены значения кинетических параметров Аррениуса в зависимости от остаточной массы образца. Полученные значения параметров были использованы в качестве исходных данных для определения кинетической модели методом нелинейной регрессии. Рассчитанные кажущиеся энергии активации процессов некаталитического и каталитического пиролиза составляли 132 и 113 кДж/моль соответственно. При использовании хлорида кобальта происходило снижение кажущейся энергии активации процесса пиролиза нефтешлама примерно на 20 кДж/моль, что может быть связано с изменением механизма протекания процесса в присутствии хлорида кобальта.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что применение хлорида кобальта в процессе пиролиза повышает конверсию нефтешлама в жидкие и га-

зообразные продукты, снижает реакционную температуру и сокращает время процесса деструкции тяжелых нефтяных фракций. Это приводит к снижению энергоемкости технологии пиролиза и увеличению эффективности утилизации нефтешлама.

В пятой главе «Разработка основ технологии каталитического пиролиза нефтешламов» представлено описание принципиальной технологической схемы пиролиза нефтешлама. Процесс пиролиза нефтешлама может быть описан следующей технологической схемой: исходное сырье из бункера (1) подается в смеситель (2) для перемешивания с хлоридом кобальта с массовым содержанием 5% (масс.) от массы органической фракции нефтешлама. Полученная смесь подается в реактор. Получаемые в процессе пиролиза газообразные продукты проходят холодильники (3) и (4), где происходит конденсация жидких продуктов, а газ поступает на очистку в сепаратор (6). Газ может быть использован как внешними потребителями, так и для генерирования необходимой тепловой и электрической энергии. Общая технологическая схема процесса приведена на рисунке 12. Представлены результаты опытно-промышленных испытаний на предприятии ЗАО «РОСТОРФИНВЕСТ».

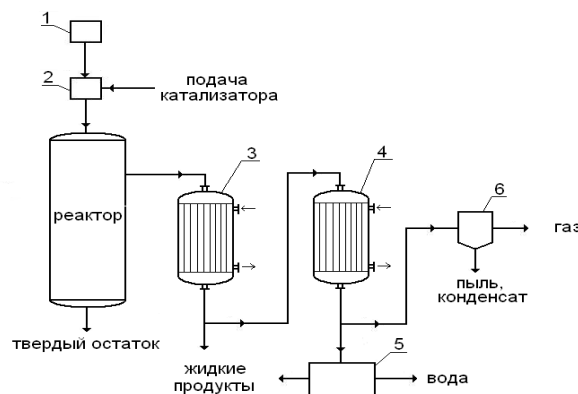


Рис. 12 – Общая схема пиролиза нефтешлама с добавлением хлорида кобальта: 1 – емкость исходного сырья; 2 – смеситель НШ с катализатором; 3, 4 – холодильники; 5 – сепаратор; 6 – циклон

## ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- Разработаны основы технологии каталитического пиролиза нефтешламов и физико-химические закономерности процесса;
- Определены оптимальные параметры процесса: температура – 500°C; катализатор – хлорид кобальта 5% (масс.) от массы органической фракции нефтешлама;
- Исследован состав пиролизного газа нефтешлама, основными компонентами которого являются низшие углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> и водород. Согласно результатам экспериментов, при использовании хлорида кобальта (5% масс.) в процессе пиролиза возрос объем газообразных продуктов в 1,7 раза и их общая теплота сгорания в 2,1 раза;
- Методом ИК-спектроскопии диффузионного отражения адсорбированного ацетонитрила подтверждено наличие апротонных кислотных центров в хлориде кобальта;
- Проведен анализ жидких продуктов пиролиза нефтешлама. С помощью метода газовой хроматомасс-спектрометрии исследовано влияние хлорида кобальта на состав жидких продуктов. Методом атомно-абсорбционного анализа выполнено исследова-



ние содержание тяжелых металлов в жидких продуктах пиролиза. Анализ твердых остатков пиролиза, полученных при оптимальных условиях проведения процесса, выполнен с помощью методов РФА, РФЭС. Определен элементный состав поверхности твердого остатка и удельная площадь поверхности;

- Математическая обработка экспериментальных данных термогравиметрического анализа позволила дать формально-кинетическое описание каталитического и некаталитического процесса пиролиза нефтешламов и определить основные кинетические параметры каждой стадии;
- На основании полученных экспериментальных данных разработана принципиальная технологическая схема каталитического пиролиза нефтешламов в присутствии хлорида кобальта и составлен материальный баланс. Подана заявка на патент. Проведенные опытно-промышленные испытания подтвердили высокую эффективность каталитического пиролиза нефтешламов.

### СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1 Влияние хлоридов металлов на процесс пиролиза нефтесодержащих отходов / К.В. Чалов, Ю.В. Луговой, Ю.Ю. Косивцов, Э.М. Сульман // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – № 9. – С. 8-11.

2 Influence of metals chlorides on oil-slime thermocatalytic processing / K.V. Chalov, Yu.V. Lugovoy, V.Yu. Doluda, A.I. Sidorov, M.G. Sulman, Yu.Yu. Kosivtsov, O.P. Tkachenko, E.M. Sulman // Chemical Engineering Journal [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713012199>.

3 Термокаталитическая утилизация нефтесодержащих отходов / К. В. Чалов, Ю.В. Луговой, Ю.Ю. Косивцов, Э.М. Сульман, В.Г. Систер, Е.М. Иванникова // Альтернативная энергетика и экология. – Саров. – 2012. – № 5-6. – С. 183-186.

4 Combined catalytic pyrolysis of peat and petroleum-containing wastes / V. G. Sister, E. M. Ivannikova, E. M. Sulman, Yu. V. Lugovoi, Yu. Yu. Kosivtsov, K. V. Chalov // Chemical and Petroleum Engineering. – 2012. – № 47 (9-10). – P. 609-612.

5 Совместный каталитический пиролиз торфа и нефтесодержащих отходов / В.Г. Систер, Е.М. Иванникова, Ю.М. Сульман, Ю.Ю. Косивцов, Ю.В. Луговой, К.В. Чалов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2011. – № 9. – С. 26-27.

6 Чалов, К.В. Пиролиз торфа и нефтесодержащих отходов в присутствии металло-содержащих катализаторов / К.В. Чалов, Ю.В. Луговой // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2011. – № 12. – С. 159-163.

7 Луговой Ю.В., Чалов К.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Каталитический пиролиз нефтешламов // Сборник тезисов Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». – Москва. – 3-7 октября, 2011. – Т. 2. СД-III-75.– С. 254.

8 Чалов К.В., Тихонов М.Ю., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Пиролиз нефтешламов в присутствии хлоридов металлов // Тезисы докладов IV Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2011». – Москва. – 09-10 ноября, 2011. – С. 34

9 Чалов К. В., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Утилизация нефтесодержащих отходов методом каталитического пиролиза // Тезисы Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы для молодежи «Комплексное использование вторичных ресурсов (рециклинг отходов)». – Санкт-Петербург. – 29 ноября, 2011. – С. 48.

10 Sulman E., Kosivtsov Yu., Sulman M., Alfyorov V., Lugovoy Yu., Chalov K., Misnikov O., Afanasjev A., Kumar N., and Murzin D. Catalytic pyrolysis of peat with additions of oil-Slime and polymeric waste // Book of abstracts of 2<sup>nd</sup> International Conference on Fundamental and Applied Sciences «ICFAS2012». – Kuala Lumpur, Malaysia. – 12–14 June, 2012. – P. 595-598.

11 Сульман Э.М., Прутенская Е.А., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Чалов К.В. Интенсивные каталитические и биокаталитические технологии переработки нефтешламов // Тезисы VIII международной конференции «Инновационные нефтехимические технологии – 2012». – Нижнекамск. – 8-12 октября, 2012. – С. 7-9.

12 Lugovoy Yu.V., Chalov K.V., Kosivtsov Yu.Yu., Sulman E.M. Pyrolysis of peat and oil-contain wastes in presence of aluminosilicate catalyst // 20th International Congress of Chemical and Process Engineering «CHISA 2012» and 15th Conference «PRES 2012». – Prague, Czech Republic. – 25-29 August. – 2012. – P5. – P. 193.

13 Sulman E., Chalov K., Lugovoy Yu., Kosivtsov Yu. The catalytic influence of metal chlorides on the process of oil waste pyrolysis // Abstracts of XX International conference on Chemical Reactors «CHEMREACTOR-20». – Luxemburg. – 3-7 December, 2012. – OP-III-C-5. – P. 137-138.

14 К.В. Чалов, Ю.В. Луговой, Ю.Ю. Косивцов, Э.М. Сульман. Каталитические технологии получения топлив и энергии из возобновляемого природного сырья и органических отходов // Тезисы VII Московского международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития». – Москва. –19-22 марта, 2013. – Ч.2– С. 107-108.

15 Chalov K.V., Lugovoy Yu.V., Doluda V.Yu., Kosivtsov Yu.Yu., Sulman E.M. The use of metals chlorides as catalysts in the process of pyrolysis of oil-containing waste // Abstracts of 10<sup>th</sup> Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals. – Turku, Finland. – June 16-19, 2013. – P. 90