

Переработка сырья и ресурсосбережение

УДК 542.93:665.666(045)

Получение адсорбента на основе гидроксидапатита для деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья

Манчук Н.М., Иванов С.В., Корж А.В.

Национальный авиационный университет, Киев

Предложен способ получения микросферического адсорбента на основе гидроксидапатита (ГАП) для деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья и нефтяных остатков. В качестве исходного сырья использовали промышленный кальцийфосфат $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, гидролизом которого при температуре 373 К в отсутствие оксида углерода (IV) получен гидроксидапатит $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. По данным химического анализа, получен ГАП нестехиометрического состава с соотношением $\text{Ca}/\text{P} = 1,60$. По данным рентгенофазового анализа, продукт состоит на 70–75 % (мас.) из ГАП, остальное — фосфаты кальция. ИК-спектроскопический анализ подтвердил наличие в полученном продукте ГАП и кальцийфосфата.

Ключевые слова: адсорбент, гидроксидапатит, фосфат кальция, гидролиз, деме­таллизация нефти, нефтяные остатки.

Запропоновано спосіб одержання микросферичного адсорбенту на основі гідроксид­апатиту (ГАП) для деме­талізації важкої нафтової сировини та нафтових залишків. Як вихідну сировину використовували промисловий кальційфосфат $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, гідролізом якого при температурі 373 К у відсутності оксиду вуглецю (IV) одержано гідроксид­апатит $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. За даними хімічного аналізу, отримано ГАП нестехіометричного складу зі співвідношенням $\text{Ca}/\text{P} = 1,60$. За даними рентгенофа­зового аналізу, продукт складається на 70–75 % (мас.) з ГАП, інше — фосфати кальцію. ІЧ-спектроскопічний аналіз підтвердив наявність в одержаному продукті ГАП та кальційфосфату.

Ключові слова: адсорбент, гідроксид­апатит, фосфат кальцію, гідроліз, деме­талізація нафти, нафтові залишки.

В Украине размещены шесть крупнейших в Европе нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) суммарной мощностью 60 млн т, которые работают сейчас на 30–43 %. В настоящее время страна потребляет 86 млрд м³ газа и 28 млн т нефти. Все нефтеперерабатывающие заводы Украины рассчитаны на переработку российской нефти. Из собственных месторождений в магистральные нефтегазопроводы попадает лишь 15 млрд м³ газа и около 4 млн т нефти.

Глубина отечественной переработки нефти за последние 20 лет практически не повышалась и составляет 63–65 %. Остальную ее треть в виде сернистого и высокосернистого котельных топлив сжигали на тепло- и электростанциях, выбрасывая в воздушный бассейн огромное количество токсичных оксидов серы и азота. В последние годы около 90 % производимого котельного топлива экспортируется [1, 2]. В настоящее время и в перспективе нет альтернати-

вы рациональному и комплексному использованию нефти и глубокой безостаточной ее переработке. При нынешнем состоянии технологии и техники нефтепереработки украинские НПЗ способны превратить в моторное топливо лишь дистиллятные фракции нефти, выкипающие до 773 К (примерно 2/3). Остальная треть нефти в виде гудрона традиционно используется как котельное топливо, битум, нефтяные пеки, сырье коксования и т.д.

Непреодолимым техническим барьером для глубокой и безостаточной ее переработки являлись проблемы, связанные с избытком углерода и с повышенным содержанием в нефтяных остатках металлов, являющихся необратимыми ядами для катализаторов.

В мировой нефтепереработке преобладают технологические процессы, основанные на удалении из нефтяных фракций избытка углерода и перераспределения содержащегося в исходной нефти водорода. Расчеты по балансам водорода показывают, что для производства моторных топлив теоретически потребуется удалить из усредненной нефти 5,3 % стопроцентного углерода или 5,5 % углерода в виде нефтяного кокса, кокса на катализаторе, адсорбенте или контакте [3]. Таким образом, предельный выход моторных топлив из усредненной нефти составит около 93 %.

Фактический выход моторных топлив будет обуславливаться качеством перерабатываемой нефти, прежде всего элементным, фракционным и химическим ее составом. При переработке легких нефтей или газоконденсатов этот показатель будет выше 93 %, а из тяжелых сернистых и высокосернистых нефтей выход моторных топлив составит не более 90 % [4, 5].

Наибольшую трудность в нефтепереработке представляет квалифицированная переработка гудронов (остатков вакуумной, глубоковакуумной перегонки) с высоким содержанием смолистоасфальтеновых компонентов (САК), металлов и гетеросоединений, требующая значительных капитальных и эксплуатационных затрат. На старых НПЗ Украины, Херсонском и Наддворнянском, ограничиваются неглубокой переработкой гудронов с получением таких нетопливных нефтепродуктов, как битум, нефтяной пек и котельное топливо без предварительного висбрекинга [6].

Из процессов глубокой химической переработки гудронов, основанных на удалении избытка углерода, в мировой практике наибольшее распространение получили следующие: а) замедленное коксование (ЗК), предназначенное для производства нефтяного кокса, использу-

емого для изготовления анодов, графитированных электродов для черной и цветной металлургии, а также низкокачественных дистиллятных фракций моторных топлив и углеводородных газов; б) термоконтактное коксование (ТКК), так называемый непрерывный процесс коксования в кипящем слое (за рубежом — флюид-крекинг), при котором получают дистиллятные фракции, газы и побочный порошкообразный кокс, используемый как малоценное энергетическое топливо; в) комбинированный процесс ТКК с последующей парокислородной (воздушной) газификацией порошкообразного кокса (процесс «Флексикокинг») с получением, кроме дистиллятов, синтез-газов; г) процессы каталитического крекинга или гидрокрекинга нефтяных остатков после их предварительной деасфальтизации и деметаллизации. Перечисленные выше процессы, за исключением замедленного коксования, не предусматриваются в государственных программах развития нефтепереработки Украины на ближайшую перспективу (до 2030 г.).

Для безостаточной переработки тяжелых нефтяных остатков в моторные топлива приемлемы термоконтактные процессы, осуществляемые при повышенных температурах крекинга и малом времени контакта на поверхности дешевого природного адсорбента в реакторах нового поколения и регенераторах-котлах с получением дистиллятных полупродуктов, направляемых на облагораживание и каталитическую переработку [4].

Для глубокой переработки мазута в моторные топлива и битум в Украине разработан процесс «Термокат» — усовершенствованный термический крекинг в сочетании с кавитационной активацией сырья. Этот процесс — альтернатива гидрокрекингу, не требует катализаторов, водородной среды для его проведения, что существенно снижает энергопотребление [7].

Возросший интерес исследователей к проблеме деметаллизации нефтей объясняется следующим: в связи с истощением запасов легких нефтей возникла серьезная проблема, связанная с добычей, транспортировкой и переработкой тяжелых нефтей, отличающихся высокой вязкостью, плотностью, повышенным содержанием металлов, серы, азота и т.п.

Направление углубления переработки нефти в планах развития отрасли в Украине до 2030 г. является приоритетным. Решение этой задачи обеспечит более квалифицированное использование нефтяных остатков в условиях все ухудшающейся сырьевой базы нефтепереработки. После установления факта, что содержание

ванадия в нефтепродуктах может быть сопоставимо с содержанием его в рудах, металлы в нефти стали предметом пристального изучения в последние годы.

Проблема наличия металлов (микроэлементов) в нефтях и продуктах их переработки включает в себя следующие аспекты: *химтологический* — негативное влияние микроэлементов на товарные характеристики нефтей, эксплуатационные качества нефтепродуктов, топливные энергетические установки, работающие на продуктах нефтепереработки; *технологический* — негативное влияние микроэлементов на оборудование нефтеперерабатывающих заводов, процессы и катализаторы облагораживания нефтяных фракций; *экологический* — негативное влияние на окружающую среду пентаоксида ванадия, содержащегося в золе тепловых электростанций; *геохимический* — возможность использования информации о содержании и соотношении концентраций некоторых микроэлементов для реконструкции условий накопления и преобразования нефтематеринского органического вещества, путей формирования нефтяных залежей и превращения нефтей в них; *утилитарный* — возможность использования некоторых нефтей, природных битумов и отработанных катализаторов облагораживания нефтяных фракций в качестве сырьевых источников для извлечения из них ванадия, никеля и других микроэлементов.

В литературе описаны разнообразные способы удаления микроэлементов из нефтей и продуктов их переработки [8–10]: экстракционно-осадительные; адсорбционные и адсорбционно-каталитические; гидрогенизационные; термические; химические; нетрадиционные.

Во многих случаях проблема деме­таллизации нефти и нефтепродуктов решается попутно при проведении других процессов облагораживания, например, при деасфальтизации, гидроочистке, гидрокрекинге. В последних случаях отработанные катализаторы могут служить сырьем для выделения осевших на них металлов. Постановка задачи извлечения (выделения) микроэлементов в качестве главной цели имеет смысл только в случае тяжелых высокомолекулярных нефтей и природных битумов с повышенным содержанием ванадия и никеля. Для таких типов нефтей не­деструктивные способы облагораживания (адсорбционные) могут рассматриваться в качестве основы технологий извлечения металлов.

Большие перспективы, особенно для некондиционных, альтернативных источников углеводородного сырья, имеют способы, основанные

на глубокой деструкции исходного сырья (коксование, термоконтактный крекинг), что позволяет резко повысить выход топливных фракций и сконцентрировать основное количество ванадия и никеля в коксе. Несколько модификаций технологии извлечения ванадия и никеля из коксовой золы разработаны в России [11].

В качестве контактного адсорбента, на котором сорбируются металлы (никель, ванадий и др.), применяются пылевидные и порошкообразные природные рудные и нерудные материалы и отходы их переработки (железорудный концентрат, огарок обжига колчедана, глины, горелая порода), а также отработанный катализатор крекинга. Часть отработанного контакта непрерывно выводится из системы его циркуляции между реактором и регенератором. По существующей традиции такой сорбент называют катализатором деме­таллизации.

В условиях больших объемов перерабатываемого нефтяного сырья катализатор (адсорбент) деме­таллизации должен быть дешевым, производиться из доступного сырья по простой технологии. Высокое содержание коксогена и металлов ограничивает возможности регенерации катализатора, то есть катализатор должен быть одноразового использования. Структура и химический состав катализатора должны обеспечивать высокое сродство к тяжелым металлам (не менее 30–40 %). Поскольку нефтяные остатки давно привлекают внимание исследователей как сырье для получения таких ценных металлов, как ванадий и никель, то технология использования катализатора должна предусматривать извлечение этих металлов. Кроме того, ужесточение требований к защите окружающей среды выдвигает проблему рациональной утилизации отработанного катализатора в ряд основных.

Анализ литературы свидетельствует о повышенном интересе к контакт­ным материалам, содержащим фосфаты [12–14].

В России разработан термический способ получения $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ — гидроксидапата (ГАП) [15]. Содержание ГАП в продукте составляет не менее 70 % (мас.), остальное — фосфаты кальция и примеси. Разработаны варианты технологии переработки высокометаллизированного сырья с использованием ГАП с выделением металлов из сорбента [16].

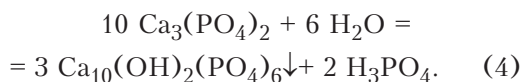
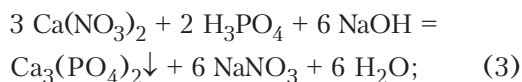
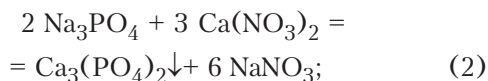
Синтетический ГАП может быть получен двумя методами: сухим и мокрым. Как правило, мокрый химический синтез дает более чистый продукт [17–19]. Нами предложено получать ГАП мокрым способом из фосфата кальция, технология которого разработана ЛениИИПРОхимом и промышленно освоена на Чимкентском ПО «Фосфор» (Казахстан) [20].

Гидролизом промышленного фосфата кальция при температуре около 100 °С в воде, не содержащей оксида углерода (IV), и в токе азота получали микросферический ГАП [21, 22].

Процесс промышленного производства фосфата кальция проходит такие стадии: получение раствора нитрата кальция; очистка и фильтрация раствора нитрата кальция; получение раствора гидроксида натрия; смешение раствора нитрата кальция и фосфорной кислоты; осаждение фосфата кальция; фильтрация и промывание осадка фосфата кальция.

Нами предложено получать ГАП из фосфата кальция, добавив следующие стадии: получение гидроксидапатита; фильтрация, промывание его осадка; высушивание, прокаливание и измельчение.

Химическая схема производства ГАП может быть следующей:



Полученные образцы ГАП анализировали на содержание CaO и P₂O₅, которые затем пересчитывались на содержание кальция и фосфора (% (мас.)) [23].

В готовом продукте Ca/P = 1,60, отклонение при синтезе ГАП от соотношения Ca/P = 1,67 в ту или иную сторону ведет к образованию нестехиометричного ГАП, химическая формула которого Ca_{10-x}(HPO₄)_x(PO₄)_{6-x}(OH)_{2-x}·nH₂O, где x изменяется от 0 до 3, при этом соотношения Ca/P изменяются от 1,63 до 1,33, а n = 0–2,5.

Полученные образцы ГАП анализировали рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим методами. На рентгенограмме образца ГАП (рис.1) в интервале углов скольжения 2θ (30–35 °С) за-

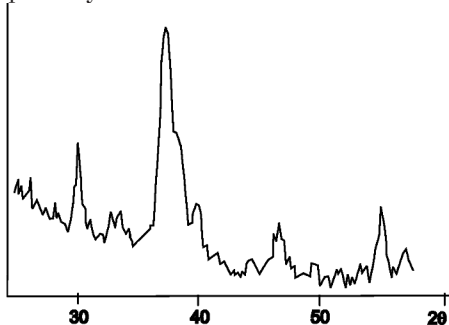


Рис.1. Рентгенограмма гидроксидапатита.

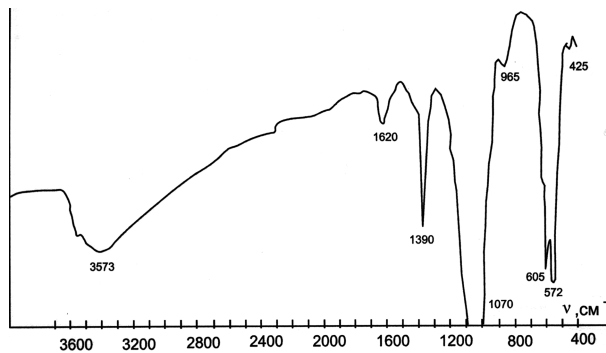


Рис.2. ИК-спектры гидроксидапатита.

регистрованы кристаллические фазы с межплоскостными расстояниями $d/n = 0,281; 0,278; 272$ нм и соответствующими интенсивностями $I/I_0 = 10; 6; 6$, что совпадает с известными данными для ГАП [24]. По данным рентгенофазового анализа можно заключить, что полученный продукт — гидроксидапатит.

ИК-спектры образца ГАП приведены на рис.2. Спектр поглощения ГАП характеризуется наличием таких полос поглощения: 1620 см^{-1} — плоскостные деформационные колебания — $\delta\text{H}_2\text{O}$; оптическое поглощение в ГАП происходит в результате колебаний фосфатных и гидроксильных ионов. Свободный PO_4^{3-} — тетраэдр, имеющий активные колебательные моды ($A_1, \nu_1 = 980 \text{ см}^{-1}$), ($E, \nu_2 = 420 \text{ см}^{-1}$) и ($F_2, \nu_3 = 1082 \text{ см}^{-1}, \nu_4 = 515 \text{ см}^{-1}$) [25]. Поскольку симметрия всегда снижается в кристалле, то спектры расщепляются на более сложные по структуре пики.

ИК-поглощение, наблюдаемое при 3573 и 605 см^{-1} , приписывают валентной (ν_s) и либрационной (ν_L) модам. OH-валентная полоса, проявляющаяся в виде симметричного узкого пика, попадает в область, которая указывает на слабую водородную связь. Одним из видов атомов, которым можно приписать такую связь в структуре ГАП, являются атомы кислорода из соседних OH^- и PO_4^{3-} групп. Водородная связь между OH^- и PO_4^{3-} может существовать в виде $\text{O}-\text{H} \dots -\text{PO}_3$.

По данным рентгенофазового анализа, продукт состоит на 70–75 % (мас.) из гидроксидапатита, остальное — фосфаты кальция. ИК-спектроскопический анализ подтвердил наличие в полученном продукте ГАП и кальцийфосфата.

Список литературы

1. Матусевич Г.Г., Степанов А.В., Николаенко В.Н. Проблемы нефтеперерабатывающей промышленности Украины и пути их решения // Эко-технологии и ресурсосбережение. — 2005. — №2. — С. 3–8.

2. Карп И.Н., Сухин Е.Н. Количественная оценка влияния внедрения энергосберегающих технологий на экономико природного газа в промышленности и энергетике // Там же. — 2007. — № 4. — С. 24–44.
3. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти : Технологический и экологический аспекты. — М. : Техника, 2001. — 384 с.
4. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа : Гилем, 2002. — 672 с.
5. Ахметов С.А., Сериков Т.П., Кузеев И.Р. и др. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. — СПб. : Недра, 2006. — 868 с.
6. Маляренко О.С. Энергетична ефективність модернізації та реконструкції нафтопереробної промисловості України // Проблеми загальної енергетики. — 2006. — № 14. — С. 85–92.
7. Понамарев В.Н., Григорович Б.А., Мильченко Д.В. Концепция современного нефтеперерабатывающего завода с глубокой безотходной переработкой нефти на базе прогрессивных технологий нового уровня / 36. доп. X Ювіл. міжнар. конф. «Ресурсоенергозбереження у ринкових відносинах». — Київ : НДЦ «Нафтохім», 2003. — С. 99–102.
8. Надиров Н.К., Котова А.В., Федорова Н.В. и др. Методы анализа ванадия и его выделение из нефтей и нефтепродуктов. Сер. Переработка нефти. — М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1983. — Вып. 3. — 84 с.
9. Гузей Л.С., Жмурко Г.П., Соболева Н.Ю. Обзор исследований в области металлохимии нефти // Рос. хим. журн. — 1995. — Т. 39, № 5. — С. 64–74.
10. Антипенко В.Р. Металлы в нефтях. Основные аспекты исследования и способы удаления (Обзор) // Нефтехимия. — 1999. — Т. 39, № 6. — С. 403–413.
11. Соскин Д.М., Грибков В.В., Слатвинский-Сидак Н.П. и др. Извлечение ванадия при глубокой переработке сернистых и высокосернистых нефтей и битумов // Химия и технология топлив и масел. — 1988. — № 4. — С. 3–7.
12. Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф. и др. Новые нефти Казахстана и их использование : Металлы в нефтях. — Алма-Ата : Наука, 1984. — 448 с.
13. Абызгильдин Ю.М. Влияние минеральных примесей нефтей на технологические процессы и эксплуатационные свойства нефтепродуктов. — М. : Химия, 1974. — 62 с.
15. Татауров К.А., Синицин С.А. Переработка тяжелого нефтяного сырья с применением контактного материала на основе гидроксилатапата // Хим. пром-сть. — 2006. — Т. 83, № 8. — С. 358–363.
16. Татауров К.А., Синицин С.А. Переработка нефтяного сырья с высоким содержанием металлов при помощи гидроксилатапата // Мир нефтепродуктов. — 2007. — № 3. — С. 20–22.
17. Хамза А., Гаврилов Ю.В., Синицин С.А. Новый катализатор демеетализации нефти и нефтепродуктов // Естеств. и техн. науки. — 2004. — № 2. — С. 231–237.
18. А.с. 1535823 СССР. Способ получения синтетического кальциевого фторапатита, содержащего карбонатные и гидроксидные группы / И.М.Астрелин, Н.М.Манчук, В.Г.Богачев и др. — Опубл. 15.01.90, Бюл. № 2.
19. Астрелин И.М., Манчук Н.М. Строение и свойства фторгидроксидкарбонатапатитов // Журн. неорганической химии. — 1989. — Т. 34, вып. 10. — С. 2492–2494.
20. Астрелин И.М., Концевой А.Л., Манчук Н.М., Костенко А.Б. Синтез фторгидроксидкарбонатапатитов и расчет кинетических параметров их термолитизации // Там же. — С. 2492–2494.
21. Исследования в области производства фосфорнокислых солей (ортофосфаты щелочноземельных металлов). — Л. : Тр. ЛенНИИГИПРОхим, 1974. — Вып. 11. — 144 с.
22. Руководство по неорганическому синтезу / Пер. с нем. под ред. Г.Брауэра. — М. : Мир, 1985. — Т. 2. — 338 с.
23. Зайцев П.М., Владимирская Т.Н. и др. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. — М. : Химия, 1975. — 216 с.
24. Inorganic Index to the Powder Diffraction File ASTM Publication PD15-171. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1967.
25. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Пер. с англ. под ред. А.П.Шпака, В.Л.Карбовского. — Киев : Наук. думка, 1998. — 250 с.

Поступила в редакцию 12.12.09

Hydroxideapatite Adsorbent Obtaining for Heavy Oil Raw Demetallisation

Manchuk N.M., Ivanov S.V., Korzh A.V.

National Aviation University of Ukraine, Kiev

The method of microspherical adsorbent on hydroxylapatite (HAP) basis manufacture for heavy oil demetallization is proposed. Industrial calcium phosphate $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ as raw material is applied. Hydroxylapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ is produced by calcium phosphate hydrolysis with carbon dioxide absence and 373 K temperature. In accordance with chemical analysis data HAP of nonstoichiometrical composition with Ca/P ratio 1,60 is obtained. By X-Ray analysis the product consists of 70–75 % of HAP. The rest are calcium phosphates. The presence of HAP and calcium phosphate is confirmed by IR-spectroscopic analysis.

Key words: adsorbent, hydroxylapatite, calcium phosphate, hydrolysis, oil demetallization, oil wastes.