

3400-3415 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям ОН, что подтверждает протекание процесса окисления.

Таким образом, окисление нефтеполимерных смол надуксусной кислотой увеличивает количество полярных групп в структуре макромолекулы, что позволяет использовать их для получения покрытий с улучшенными прочностными и адгезионными свойствами, а также предоставляется возможность дальнейшей модификации смол.

Литература

1. Бондалетов В.Г., Славгородская О.И., Улитин Н.В., Огородников В.Д., Дебердеев Т.В. Эпоксидирование ароматических нефтеполимерных смол системой $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2$ / Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 21 – Т. 15 – С. 123-126.
2. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д., Бондалетов В.Г., Сулягин В.М., Гричневская Л.А. Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол / Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 77–82.
3. Думский Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю. В. Думский, Б.И. Но, Г.М. Бутов. М: Химия, 1999. 312 с.
4. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза / Под ред. Н.Н. Лебедева – М.: Химия, 1982. 240 с.
5. Славгородская О.И., Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Огородников В.Д. Получение эпоксидированных нефтеполимерных смол по реакции Прилежаева // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 186 – 189.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕФТЯНОГО КОКСА

В.А. Рудко, С.Ю. Романовский

Научный руководитель профессор Н.К. Кондрашева

Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

В последние годы различные отечественные [6, 7, 10] и зарубежные [2, 4] исследователи указывают на перспективность извлечения таких тяжёлых металлов, как например, ванадий и никель, из тяжёлого нефтяного сырья, поскольку концентрации этих металлов в нефтях отдельных месторождений столь значительны, что являются сопоставимыми с содержаниями данных металлов в рудах.

Актуальность работы обусловлена в первую очередь ежегодным увеличением вовлечения тяжелых нефтей в переработку, а также необходимостью квалификационного применения и переработки тяжелых нефтяных остатков с максимальным экономическим эффектом от производимых продуктов. Максимизировать данный эффект можно попутно извлекая потенциально ценные компоненты (ПЦК), сосредоточенные в тяжелом нефтяном сырье, такие как ванадий и никель.

Для реализации процесса извлечения тяжелых металлов из нефтяного сырья принципиальным является выбор технологической схемы, характеризующейся высокой гибкостью и экономической эффективностью. Все многообразие подходов к извлечению металлов из нефтяного сырья можно классифицировать на два основных вида - извлечение из сырой нефти или из продуктов ее переработки. Однако выбирая технологический подход извлечения металлов из нефти или из продуктов ее переработки, в пользу последнего говорит тот факт, что в настоящее время в России и в других странах практически не обнаружены горючие ископаемые, содержание в которых подавляющего числа ПЦК было бы равно или выше технологического [8].

Одним из эффективных способов получения тяжелых металлов из нефтяного сырья является их извлечение из нефтяного кокса - твердого углеродистого остатка термодеструктивного процесса глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков, о чем свидетельствует относительно высокое (по сравнению с прочими способами) число публикаций и патентов. Наиболее вероятной причиной этому является технологическая особенность производства кокса, при которой в нем концентрируются до 95 % металлов от их первоначального содержания в нефтяном сырье [5]. Производство нефтяного кокса широко распространено как в России, так и за рубежом, при этом лидирующие позиции занимает США, в которых сосредоточено более 65 % мировых мощностей замедленного коксования (доминирующего среди прочих процессов получения нефтяного кокса) [9]. В России за последние несколько лет произошёл существенный прирост мощностей переработки нефтяного сырья процессом замедленного коксования с 6,6 млн. т в год по сырью в 2013 г. до 15,8 млн. т в год - к концу 2016 г.

Одной из отличительных особенностей, формирующих подход различных исследователей к извлечению тяжелых металлов из нефтяного кокса, является целевое назначение последнего. Исторически сложилось так, что развитие производства нефтяного кокса в России (ранее в СССР) в значительной степени определяет производство алюминия, специальных марок сталей и цветных металлов, в которых кокс используют в качестве восстановителя. В зарубежных странах, в том числе и в США, производство кокса носит характер утилизации тяжелых нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти. Целевым назначением в данном случае является получение дополнительного количества светлых нефтепродуктов, а производимый кокс используют в качестве твердого топлива для ТЭЦ.

Таким образом, за рубежом технологии по извлечению тяжелых металлов из нефтяного сырья сводятся преимущественно к использованию в качестве сырьевого материала золошлаковых отходов [1, 3], образующихся после сжигания нефтяного кокса на ТЭЦ. Для России целесообразно разрабатывать технологию

извлечения металлов непосредственно из самого кокса с возможностью его дальнейшего использования по целевому назначению в качестве восстановителя в металлургической промышленности. Несколько лет назад отечественными учеными были предложены способы извлечения ванадия из нефтяного кокса [11, 12].

Данная работа посвящена предварительному анализу полученных результатов по подготовке нефтяных коксов для концентрирования и последующего извлечения ПЦК.

В качестве объектов исследования в данной работе были использованы продукты переработки смеси западно-сибирских нефтей, из которых были получены нефтяные коксы (таблица 1). С промышленной установки замедленного коксования были отобраны образцы нефтяных коксов из смеси гудрона и тяжелого газойля каталитического крекинга (ТГКК) в массовом соотношении 85:15 (образцы 1 и 2) и на 100 % из ТГКК (образцы 3 и 4). Время пребывания сырья в зоне реакции составило 16-18 часов. Образцы кокса 2 и 4 были подвергнуты процессу прокалики - термообработки при температуре 1200 °С в течении 1,0-1,5 часов во вращающейся печи. Образцы нефтяных коксов 5-10 были получены в лабораторном реакторе коксования ГУП «ИНХП РБ» (под руководством Хайрудинова И.Р.) при загрузке сырья 1,5 кг и температуре 500 °С. Испытания включали в себя две серии экспериментов - с гудроном (образцы 5-7) и с асфальтом (образцы 8-10), полученным в процессе пропановой деасфальтизации данного гудрона. В каждой серии проводили по 3 опыта при различном давлении - 0,15, 0,25 и 0,35 МПа. Время коксования - 3,5-4,0 часа. Соотношение сырьевых компонентов и параметров процесса коксования для получения образцов нефтяного кокса приведены в таблице 1.

Экспериментальную часть по определению тяжелых металлов проводили на последовательном волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 фирмы Shimadzu, по разработанному в Горном университете внутреннему стандарту. В таблице 2 приведены результаты определения таких металлов, как ванадий, никель, медь и железо в полученных образцах нефтяных коксов.

Таблица 1

Сырье и параметры процесса получения образцов нефтяных коксов

Показатели	Образцы нефтяных коксов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Сырье, % масс.:										
Гудрон	85	85	-	-	100	100	100	-	-	-
ТГКК	15	15	100	100	-	-	-	-	-	-
Асфальт	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100
Параметры:										
Температура, °С	500	500	470	470	500	500	500	500	500	500
Давление, МПа	0,35	0,35	0,35	0,35	0,15	0,25	0,35	0,15	0,25	0,35
Коэффициент рециркуляции	1,65	1,65	1,70	1,70	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Термообработка при 1200 °С	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-

Таблица 2

Содержание металлов в образцах нефтяных коксов

Содержание металлов, % масс.	Образцы нефтяных коксов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V	0,065	0,066	0,041	0,032	0,160	0,160	0,160	0,190	0,210	0,200
Ni	0,025	0,031	0,011	0,019	0,100	0,100	0,130	0,160	0,130	0,110
Cu	-	-	0,034	0,026	0,010	0,006	0,020	0,015	0,010	0,010
Fe	0,159	0,029	0,078	0,014	0,230	0,280	0,230	0,120	0,080	0,082

Непропорционально повышенное значение ванадия в лабораторных образцах 5, 6 и 7 нефтяного кокса, полученного из 100 % гудрона, по сравнению с образцами 1 и 2, полученными в промышленных условиях из 85 % гудрона и 15 % ТГКК, можно объяснить наличием на промышленной установке рециркуляции. Фактически при коэффициенте рециркуляции, равном 1,65, в сырье реактора находилось около 60 % гудрона и 40 % тяжелого газойля замедленного коксования, идущего на рециркуляцию. В лабораторных же условиях рециркуляция сырья отсутствовала.

При сравнении результатов анализа металлов в образцах нефтяных коксов, полученных в лабораторном реакторе при одинаковых параметрах процесса (давлении и температуре), наблюдаем закономерное увеличение концентрации ванадия с 0,16 % в коксах из гудрона (обр. 5, 6 и 7) до 0,19-0,21 % в коксах из асфальта (обр. 8, 9 и 10), так как асфальт является более тяжелым продуктом переработки гудрона процессом пропановой деасфальтизации, при котором выход асфальта на гудрон составил около 55 %.

Дальнейшие исследования будут посвящены непосредственному извлечению ПЦК из полученных образцов нефтяного кокса методом гидрометаллургического выщелачивания с применением неорганических кислот и щелочей. Будут определены зависимости эффективности извлечения ПЦК от времени, соотношения «твердая : жидкая фаза», температуры процесса.

Литература

1. Jack T.R., Sullivan E.A., Zajic J.E. Leaching of vanadium and other metals from Athabasca Oil Sands coke and coke ash // Fuel. - 1979.. - Vol. 58. - No. 8. - pp. 589-594.
2. Navarro R., Guzman J., Saucedo I. et al. Vanadium recovery from oil fly ash by leaching, precipitation and solvent extraction processes // Waste Management. - 2007. - Vol. 27. - No. 3. - pp. 425-438.
3. Queneau P.B., Hogsett R.F., Beckstead L.W., Barchers D.E. Processing of petroleum coke for recovery of vanadium and nickel // Hydrometallurgy. - 1989. - Vol. 22. - No. 1-2. - pp. 3-24.
4. Vitolo S., Seggiani M., Filippi S., Brocchini C. Recovery of vanadium from heavy oil and Orimulsion fly ashes // Hydrometallurgy. - 2000. - Vol. 57. - No. 2. - pp. 141-149.
5. Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В. Деметаллизация тяжёлых нефтяных остатков - основная проблема глубокой переработки нефти // Башкирский химический журнал. - 2011. - Т.18. - № 2. - С. 93-98.
6. Магамедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А. и др. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // Нефтехимия. - 2015. - Т.55. - № 4. - С. 267-290.
7. Суханов А.А., Якуцени В.П., Петрова Ю.Э. Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления // Нефтегазовая геология. Теория и практика. - 2012. - Т.7. - № 4. - http://www.ngtp.ru/rub/9/56_2012.pdf
8. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. - М.: Наука, 2012. - 222 с.
9. Хайрудинов И.Р., Тихонов А.А., Таушев В.В., Теляшев Э.Г. Современное состояние и перспективы развития термических процессов переработки нефтяного сырья. - Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2015. - 328 с.
10. Яценко И.Г. Тяжёлые ванадиевые нефти России // Известия Томского политехнического университета. - 2012. - Т.321. - № 1. - С. 105-111.
11. Пат. 2033449 Россия МПК C22B34/22. Способ извлечения ванадия из нефтяного кокса. Рюмин А.А. Заявлено 28.05.1992; Опубл. 20.04.1995, Бюл. № 24.
12. Пат. 2070940 Россия МПК C22B34/22. Способ извлечения ванадия из нефтяного кокса. Рюмин А.А., Белонин М.Д., Грибков В.В.; Заявлено 03.07.1991; Опубл. 27.12.1996, Бюл. 29.

ГИДРОДЕСУЛЬФИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ МАССИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРИСУТСТВИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ж.Е. Старкова^{1,2}, М.А. Морозов², А.С. Акимов², А.В. Восмерилов²

Научный руководитель к.х.н., с.н.с. Федущак Т.А.²

¹Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет, г. Томск, Россия

²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Введение новых требований к качеству моторных топлив увеличивает актуальность разработки новых конкурентоспособных отечественных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Одним из факторов, влияющих на гидродесульфуряющую активность катализаторов является наличие в сырье азотсодержащих и ароматических соединений. До недавнего времени интерес исследователей к реакциям гидродезазотирования был небольшим, так как содержание азотсодержащих соединений в природных нефтях относительно невелико. Эта ситуация изменилась в связи вовлечением в переработку более тяжелых нефтей и низкокачественных вторичных газойлей где содержание азотсодержащих соединений значительно возрастает [1-4].

Целью настоящей работы является исследование гидродесульфуряющей активности Co-Mo и Ni-Mo массивных катализаторов в присутствии азотсодержащих и ароматических соединений.

Массивные катализаторы состава Co+MoS₂=1:7 и Ni+MoS₂=1:10 готовили в вертикальной вибрационной мельнице в инертной среде при временах механообработки (МО) 8 и 4 часа соответственно. Указанные условия приготовления катализаторов были выбраны исходя из прошлых исследований [5]. Гидродесульфуряющую активность исследовали на установке высокого давления «Autoclave Engineers Bolted Closure» объемом 100 см³. В качестве модельного сырья использовали смесь дибензтиофена (ДБТ) (500 ppm в пересчете на серу), карбазола (КР) (50 ppm в пересчете на азот), фенантрена (ФН) (500 ppm) растворенных в 80 мл гексадекана. Условия испытаний: температура 340°C, давление водорода 3,5 МПа, скорость перемешивания 600 об/мин. Остаточное содержание серы определяли на анализаторе серы «Спектроскан-S». Продукты реакции идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе «DFS». Электронные микрофотографии получали на просвечивающем электронном микроскопе «JEM 2010». Рентгеноструктурный анализ (РСА) каталитических систем выполняли на приборе «D8 Discover».

Из данных просвечивающей электронной микроскопии (рис.1.) было установлено, что частицы MoS₂ визуализируются виде пачечных структур, составленных из контрастных темных слоев расположенных параллельно друг другу. Слои также характеризуются дефектами структуры. Частицы промотора Ni или Co на электронных микроснимках не визуализируются.