

УДК 543

РАЗДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ НА УЗКИЕ ФРАКЦИИ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕСИ CO₂–ТОЛУОЛ

© 2019 г. А. В. Припахайло^{1,*}, Р. Н. Магомедов^{1,2}, Т. А. Марютина^{1,2}

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
119991 Россия, Москва, ул. Косыгина, 19

²ООО “Инжиниринговый центр МФТИ по трудноизвлекаемым полезным ископаемым”
141700 Россия, Долгопрудный, ул. Первомайская, 3, КПМ, офис 204

*E-mail: pripakhaylo.av@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2018 г.

После доработки 21.09.2018 г.

Принята к публикации 21.09.2018 г.

Показана принципиальная возможность реализации метода фракционирования образца тяжелой нефти на узкие фракции на основе сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) с применением сверхкритического диоксида углерода (СК-CO₂) в качестве основы растворителя. Исследования проведены на примере сверхвязкой нефти (СВН) Ашальчинского месторождения. Показано, что состав и выход выделяемых из СВН фракций зависит от концентрации органического модификатора (толуола), добавляемого к СК-CO₂. Сверхкритическую флюидную экстракцию проводили в полупериодическом режиме при 50°C и давлении 100 бар при постепенном увеличении концентрации толуола с 0 до 40 мас. %. В результате выделено 9 фракций с суммарным выходом экстракта 83.4 мас. %. Применение СФЭ позволяет существенно снизить долю остатка после фракционирования СВН. Определены состав и свойства выделенных из СВН узких фракций. Установлено распределение групповых углеводородных компонентов, металлов, серы и коксового остатка между фракциями экстракта и остатком процесса.

Ключевые слова: высоковязкая нефть, фракционирование, сверхкритическая флюидная экстракция, сверхкритический диоксид углерода.

DOI: 10.1134/S0044450219040108

Химический и фракционный состав нефтяного сырья важен для выбора наиболее рационального комплекса процессов нефтепереработки, их моделирования, обоснования мощностей нефтеперерабатывающих установок, а также для развития представлений о генезисе нефти и решения задач нефтяной геологии и химии нефти. Для определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов в лабораториях используют стандартные методы фракционирования по температурам кипения (ГОСТ 2177-99, ISO 3405, ASTM D 86, ASTM D 5307), которые ограничены температурой разложения нефтяных образцов и/или не позволяют получить нефтяные фракции в количестве, достаточном для их последующего анализа. К примеру, атмосферная разгонка легких и средних дистиллятных нефтепродуктов по ASTM D 86 и ISO 3405 ограничена температурой около 380°C. При вакуумной разгонке темных нефтепродуктов ($T_{\text{кип}} > 350^\circ\text{C}$) по ГОСТ 11011-85 с использованием ректификационной колонки на аппарате АРН-2 не удается избежать термическо-

го разложения нефтяного образца, о чем свидетельствует образование кокса. Современные методы на базе газовой хроматографии позволяют определить фракционный состав нефти (ASTM D 5307) и тяжелых нефтяных остатков (ASTM D 7169) в широком интервале температур кипения от 0 до 540–720°C, однако не предназначены для выделения и сбора узких фракций для их последующего анализа. При этом для детального изучения компонентов нефти необходимо выделять отдельные узкие нефтяные фракции.

Таким образом, необходим поиск альтернативных подходов и методов фракционирования тяжелых нефтей и нефтяных остатков, которые позволили бы выделять отдельные узкие фракции для детального изучения их состава и свойств. Среди существующих подходов наибольшего внимания заслуживают экстракционные методы, позволяющие разделять нефтяные образцы по молекулярной массе и/или полярности с использованием нескольких растворителей с различными свойствами и растворяющей способностью

или одного растворителя с регулируемой в широких пределах растворяющей способностью. Экстракцию проводят при относительно низкой температуре, что позволяет избежать деструктивных превращений исходного образца, а также добиться значительной глубины разделения не только нефтей, но и недистиллируемых вакуумных остатков перегонки. Эффективность экстракционных методов напрямую зависит от выбора подходящего состава растворителя, который должен обладать оптимальным сочетанием растворяющей способности и селективности по отношению к разделяемым компонентам нефтей и нефтяных остатков.

Разделение с использованием группы растворителей применяют для определения группового углеводородного состава нефтяных образцов (ASTM D 4124, ГОСТ 32269). Данные методы основаны на разделении пробы на фракции насыщенных углеводородов, ароматических соединений, смол и асфальтенов, различающиеся по растворимости в различных органических растворителях. Основными недостатками метода являются ограниченный объем (масса) разделяемых исходных образцов и получаемых фракций, а также длительность метода, связанная с низкой скоростью процессов разделения, включающих осадительную экстракцию для выделения асфальтенов и жидкостную хроматографию для разделения мальтенов на фракции.

Использование одного растворителя с регулируемой растворяющей способностью позволяет существенно упростить и сократить продолжительность экстракционного разделения. Растворимость углеводородов в низкомолекулярных спиртах и кетонах сильно зависит от температуры, поэтому эти растворители могут применяться для фракционирования нефтяных образцов. Так, в работах [1, 2] показана возможность использования ацетона для деасфальтизации природного битума с последующим фракционированием деасфальтизата на узкие фракции за счет снижения температуры раствора с 55 до 20°C и добавления воды, выполняющей функцию анти-растворителя. Описана [3] непрерывная экстракция *n*-бутаном и разделение нефтяных смол на фракции с различной молекулярной массой и температурой размягчения за счет постепенного снижения температуры раствора экстракта.

Наиболее перспективным подходом, позволяющим увеличить скорость экстракции и регулировать растворяющую способность растворителя, является перевод последнего в сверхкритическое состояние. Растворяющая способность сверхкритических флюидов (СКФ) зависит от их плотности, которая может изменяться при небольшом изменении температуры и давления, что обеспечивает уникальные емкостные характеристики растворителя. На сегодняшний день среди СКФ для экстракционного разделения недистиллируемых нефтяных остатков на фракции в лабораторной практике находит применение сверхкритиче-

ский *n*-пентан, используемый также в качестве одного из растворителей для выделения асфальтенов и сольвентной деасфальтизации (СДА) нефтяного сырья. Данный подход позволяет выделять из нефтяного образца узкие фракции с целью последующего изучения их состава и свойств, а также реакционной способности, что можно использовать для более детального понимания молекулярной структуры и химического состава компонентов нефтяных остатков, а также выбора технологических процессов их дальнейшей переработки [4, 5]. Разделение в данном случае происходит по молекулярной массе фракций за счет постепенного увеличения плотности и растворяющей способности *n*-пентана, которое достигается линейным повышением давления экстракции в области сверхкритических параметров для растворителя. Так, разделение вакуумных остатков при температуре экстракции 240°C в области давлений от 40 до 120 бар позволяет получить 15–17 узких фракций с суммарным выходом экстракта от 72 до 88 мас. % [4]. Среди недостатков использования сверхкритического *n*-пентана для экстракционного разделения можно отметить достаточно высокие температуры экстракции и большой расход органического растворителя при реализации метода.

Наиболее распространенным СКФ для проведения сверхкритической флюидной экстракции является CO₂, так как данный растворитель является негорючим, нетоксичным, недорогим и относительно доступным. Помимо этого, диоксид углерода характеризуется достаточно невысокими значениями параметров критической точки ($T = 31.1^\circ\text{C}$, $P = 7.38$ МПа), что важно в случае экстракции термически нестабильных соединений. Применительно к нефтяным системам СК-CO₂ в процессе экстракции селективно растворяет легкокипящие и относительно низкомолекулярные углеводородные компоненты, что затрудняет его использование для разделения тяжелых нефтей и нефтяных остатков, содержащих преимущественно высокомолекулярные ароматические и гетероциклические соединения с высокой степенью конденсации [6]. Низкая растворимость компонентов нефти и нефтяных остатков в СК-CO₂, в том числе по сравнению с легкими *n*-алканами, неоднократно показана в ряде экспериментальных работ при исследовании процессов деасфальтизации и СФЭ [7–10]. Математическое моделирование процесса СФЭ показало, что СК-CO₂ даже при высоких плотностях растворителя и соотношениях растворитель–сырье выделяет незначительную долю (менее 10 мас. %) фракций из остатка атмосферной перегонки нефти. Согласно результатам расчета, эффективность экстракционного разделения нефтяного остатка с использованием данного растворителя значительно ниже по сравнению с эффективностью его вакуумной дистилляции,

Таблица 1. Состав и свойства исходного образца тяжелой нефти

Показатель	Метод определения	Значение*
Динамическая вязкость при 20°C, мПа с	ASTM D 2983	2500
Углеводородный состав, мас. %:	IP 469	
насыщенные у/в		8.1
ароматические у/в		55.5
полярные I		24.9
полярные II**		11.5
Коксуемость, мас. %	ASTM D 189	9.9
Содержание серы, мас. %	ASTM D 4294	4.2
Содержание, г/г:	ASTM D 7876	
ванадий	ASTM D 5708 (ГОСТ 34242-2017)	199
никель	ASTM D 8110-17	43

* Приведены средние значения по результатам 10 параллельных измерений.

** Этот класс соединений аналогичен, но не идентичен асфальтенам, нерастворимым в гептане, как определено в IP 143.

которая позволяла выделять больше легких фракций [11].

Добавление к СК-СО₂ небольших количеств органических модификаторов позволяет увеличить его растворяющую способность по отношению к тяжелым углеводородным компонентам нефти и регулировать селективность к различным группам соединений [12]. Добавление модификаторов позволяет также увеличить смешиваемость компонентов нефти и растворителя, снизить давление процесса и объем растворителя, необходимый для экстракции [13].

Известно, что толуол является перспективным модификатором СК-СО₂ для увеличения растворимости тяжелых углеводородов и эффективности экстракции при извлечении нефтей и природных битумов из минеральных матриц [13, 14]. Возможность эффективной сольвентной деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья с использованием смеси СО₂-толуол продемонстрирована нами ранее при исследовании процесса СФЭ гудрона [15]. Показано, что выход и скорость выделения экстракта сильно зависят от концентрации толуола в смеси с СО₂ в диапазоне от 10 до 60 мас. %, что открывает возможность фракционирования тяжелых нефтей и нефтяных остатков простым изменением состава растворителя.

Цель настоящей работы – исследование принципиальной возможности фракционирования образца тяжелой нефти методом СФЭ за счет варьирования концентрации толуола в качестве модификатора СК-СО₂ на узкие фракции для последующего изучения их состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Использовали углекислоту высокой чистоты (99.99%), изготовленную по ТУ 2114-011-45905715-2012. В качестве модификатора растворителя использовали толуол ос. ч. (99.5%). Объектом исследования являлась сверхвязкая нефть Ашальчинского месторождения (Республика Татарстан), состав и свойства которой охарактеризованы в табл. 1.

Оборудование. Эксперименты проводили на проточной лабораторной установке СФЭ компании Waters Corporation, схема которой представлена на рис. 1. Использовали проточный экстрактор полупериодического действия (EV) объемом 1000 мл, выполненный из стали 17-4PH (аналог 08X15H4ДМЛ по ГОСТ 977-88). Сверху и снизу сосуд снабжен двумя вкручивающимися крышками, через отверстия в которых поток флюида входит и выходит из сосуда. Для равномерного распределения флюида по сечению сосуда и предотвращения уноса твердых частиц в верхней и нижней крышках предусмотрено использование специальных фильтров микронного размера. Наличие нижнего фильтра также препятствует сливу нефтяного образца, загружаемого в экстрактор. Сосуд рассчитан на работу в области температур до 150°C и давлений до 600 бар. Более детальное описание остальных узлов лабораторной установки можно найти в работе [15].

Методика экстракционного разделения. Перед проведением экстракции навеску нефтяного образца массой 100 г смешивали с керамическими шариками диаметром 3 мм и загружали в экстрактор (EV). После этого остающийся свободный объем экстрактора также заполняли шариками. Керамические шарики в данном случае выполняли роль инертной насадки, которая, с одной стороны, увеличивала поверхность контакта и эф-

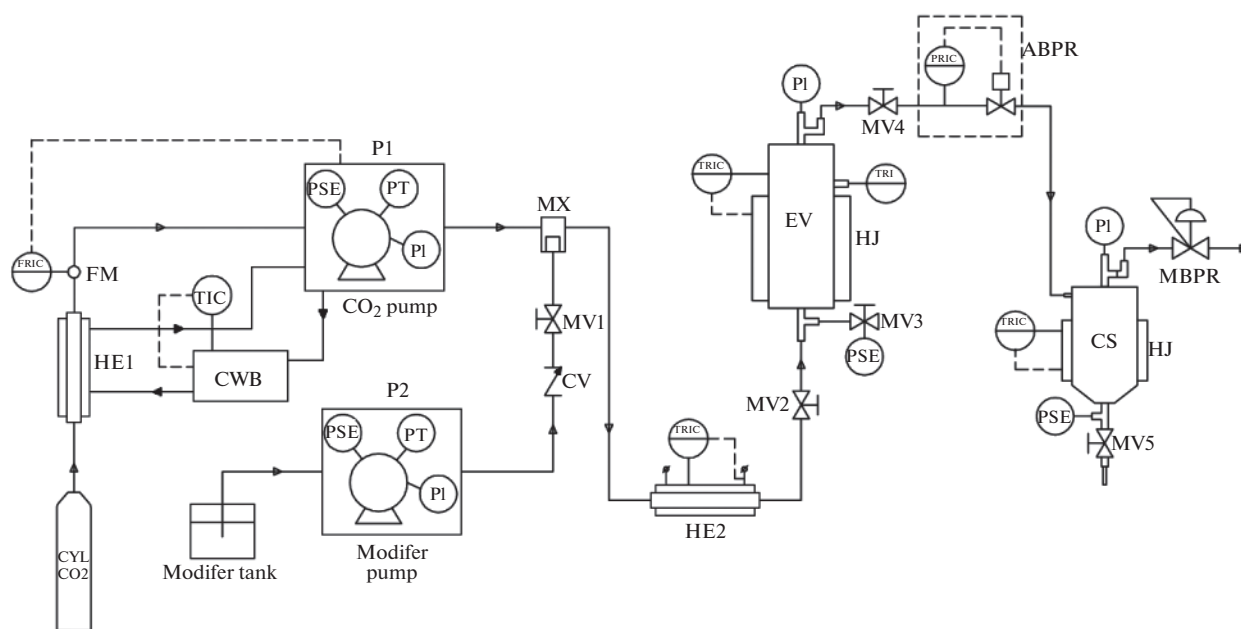


Рис. 1. Схема лабораторной установки. P1, P2 – плунжерный насос высокого давления; FM – кориолисовый расходомер; HE1 – теплообменник с жидкостным охлаждением; CWB – циркуляционный термостат; MX – смеситель; HE2 – теплообменник с электрическим обогревом; EV – экстракционный сосуд; HJ – нагревательная рубашка; CS – циклонный сепаратор; ABPR – автоматический регулятор обратного давления; MBPR – механический регулятор обратного давления с ручным управлением; CV – обратный клапан; MV1, MV2, MV4 – 2-вентильный манифольд; MV3, MV5 – запорный кран.

фективность процессов массопереноса, а с другой стороны, минимизировала унос компонентов нефтяного образца потоком растворителя из экстрактора, негативно влияющий на селективность разделения и качество экстракта. После загрузки образца и герметизации установки экстрактор и нагреватель HE2 нагревали до 50°C и начинали подавать диоксид углерода с расходом 100 г/мин. После достижения заданного давления 100 бар автоматический регулятор давления ABPR начал выпускать поток растворителя с экстрактом в сепаратор CS, в котором происходило отделение газообразного CO₂ от экстракта или раствора выделенных фракций экстракта в толуоле. Давление и температуру в сепараторе поддерживали на уровне 10–15 бар и 20–25°C соответственно. Время экстракции отсчитывали с момента установления заданных значений температуры и давления.

По истечении 60 мин с момента начала экстракции из сепаратора полностью собирали первую фракцию полученного экстракта и включали насос модификатора P2 (толуола). Модификатор предварительно смешивался с диоксидом углерода и затем поступал в экстрактор. Начальная концентрация толуола в смеси с диоксидом углерода составляла 5 мас. %. Каждые последующие 60 мин отбирали полученную фракцию и затем увеличивали концентрацию толуола в составе

СК-CO₂ на 5 мас. %. Последнюю фракцию экстракта, выделенного из нефти, отбирали при концентрации толуола в растворителе 40 мас. %.

После завершения процесса подачу растворителей и нагрев сосуда прекращали с последующим медленным сбросом давления в системе. После сброса избыточного давления образовавшийся остаточный раствор последней фракции экстракта собирали из подводящих линий путем прокачки через них растворителя, в то время как остаток процесса (асфальт) или рафинат вместе с шариками выгружали из экстрактора и количественно собирали также при помощи растворителя (толуола).

Для удаления и регенерации толуола выделенные фракции экстракта и остатка подвергали дистилляции с использованием роторного испарителя IKA RV-10. Вакуумную дистилляцию проводили при 55°C, давлении 80 мбар и скорости вращения ротора 120 об/мин. Перед взвешиванием фракции экстракта и остаток процесса довели до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре не выше 120°C.

Выход каждой фракции вычисляли по формуле:

$$\eta_n = \frac{m_n}{m_n}, \quad (1)$$

где η_n – выход n -отобранной фракции, мас. %; m_n – масса n -отобранной фракции, г; m_n – масса

исходного образца нефти, г; n – порядковый номер фракции.

Сумма выходов фракций экстракта и остатка процесса составила 100 ± 3 г, т.е. баланс процесса сходил в пределах погрешности эксперимента ± 3 мас. %, которая может быть связана с недостаточно полным сбором образующихся фракций и остаточными количествами растворителя в их составе. Относительное стандартное отклонение массы выделенных фракций экстракта не превышало 1.5% для заданных условий экстракции.

Необходимо отметить, что выбранные для фракционирования условия экстракции ($T = 50^\circ\text{C}$, $P = 100$ бар) обеспечивали нахождение данного растворителя в однофазном состоянии независимо от соотношения компонентов в бинарной смеси CO_2 и толуола. С целью выбора температуры и давления экстракции, исключающих переход растворителя в двухфазную область существования равновесия жидкость–пар для данной смеси, мы изучили фазовое поведение и равновесие в бинарных смесях CO_2 –толуол с различным соотношением компонентов. Для построения фазовых диаграмм привлекли методы математического моделирования в лицензионной программной среде VMGSim v2018.0 (Build 105) с использованием модифицированного уравнения состояния Пенга–Робинсона в качестве термодинамической модели. Полученные расчетные значения критических параметров для различных составов данной бинарной смеси (локус критических точек) хорошо согласуются с экспериментальными данными [16, 17].

Анализ состава фракций нефти. Групповой углеводородный состав нефтяных образцов определяли методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием согласно методике стандарта IP 469 с использованием тонкослойного хроматографа IATROSCAN MK6S (SES GmbH Analysensysteme, Германия). Массовую долю серы определяли по методике ASTM D4294 методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на анализаторе Спектроскан SL (НПО “Спектрон”, Россия). Коксуемость или содержание коксового остатка по Конрадсону определяли согласно методике ASTM D189 на автоматическом анализаторе ACR-6 (Tanaka Scientific, Япония), которая состояла в установлении количества углеродистого остатка (кокса) после выпаривания и пиролиза нефтяного образца.

Содержания ванадия и никеля в образцах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после предварительной подготовки образца к анализу с помощью кислотной минерализации в микроволновом поле по методике ASTM D 7876. Для кислотной минерализации использовали микроволновую печь Multiwave PRO (Anton Paar GmbH,

Австрия). Для измерений применяли спектрометр Agilent 7900 (Agilent Technologies, США), снабженный двухходовой стеклянной распылительной камерой, охлаждаемой до 2°C , стеклянным распылителем MicroMist и кварцевой горелкой. Для получения правильных результатов проводили предварительную оптимизацию значений операционных параметров работы прибора. Концентрации элементов в образцах устанавливали с использованием градуировочных растворов, содержащих 1, 10, 100 и 1000 мкг/л аналитов в 3%-ной (по объему) HNO_3 . Градуировочные растворы готовили путем последовательного разбавления многоэлементного стандартного раствора Multi-Element Calibration Standard-2A (Agilent Technologies, США) с добавлением необходимого количества раствора внутреннего стандарта для создания его одинаковой концентрации во всех анализируемых растворах. В результате 10 параллельных измерений относительное стандартное отклонение содержаний ванадия и никеля в образцах нефтяных фракций не превышало 1 и 3% соответственно. Рассчитанный предел обнаружения при определении содержаний обоих элементов составил порядка 0.02 г/т.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выше отмечено, что процесс экстракции и, в частности, СФЭ часто рассматривают в качестве альтернативы атмосферно-вакуумной (АВ) дистилляции применительно к фракционированию образцов тяжелых нефтей и нефтяных остатков, позволяющей преодолеть ограничения и недостатки разделения фракций по температурам кипения. На рис. 2 представлены сравнительные данные суммарного выхода фракций, выделяемых из СВН в результате экстракции по мере увеличения концентрации толуола в составе СК- CO_2 и полученных в результате разделения СВН АВ-дистилляцией в области истинных температур кипения до 450°C . Как видно, использование чистого СК- CO_2 (без добавления модификатора) в качестве растворителя при СФЭ позволяет выделить из тяжелой нефти порядка 16 мас. % легких фракций, что приблизительно соответствует суммарному выходу светлых дистиллятных фракций атмосферной перегонки, выкипающих при температурах до 350°C . Полученные результаты хорошо согласуются с данными [6], свидетельствующими о преимущественной растворимости летучих низкомолекулярных компонентов нефти в СК- CO_2 . Увеличение концентрации толуола в СК- CO_2 приводит к быстрому увеличению как растворяющей способности растворителя, так и суммарного выхода узких фракций, который практически линейно возрастает с ~16 до 64 мас. % в области содержаний толуола в составе растворителя вплоть до 20 мас. %. Необходимо отметить, что в данном диапазоне концентраций мо-

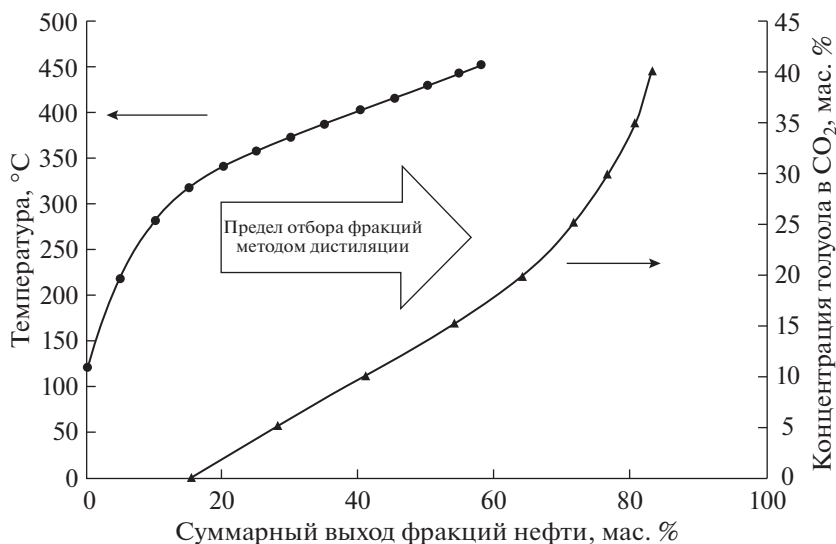


Рис. 2. Сравнение суммарного выхода узких фракций сверхвязкой нефти, выделяемых традиционным методом АВ-дистилляции и экстракции с использованием смеси CO₂–толуол в качестве растворителя (● — данные [18]: температура экстракции 50°C, давление экстракции 100 бар, общий расход растворителя 100 г/мин); (▲) — кривая истинных температур кипения, (▲) — СФЭ (CO₂–толуол).

дификатора скорость выделения экстракта и соответственно выход фракций приблизительно постоянны при увеличении концентрации толуола на каждые 5 мас. %. Дальнейшее увеличение доли толуола в СК-CO₂ приводит к снижению выхода узких фракций и замедлению роста их суммарного выхода, свидетельствуя о значительном увеличении молекулярной массы и полярности оставшихся фракций нефти, входящих в состав недистиллируемого вакуумного остатка перегонки.

По сравнению с вакуумной дистилляцией, выход фракций в результате которой ограничен температурой начала разложения данной высокосернистой нефти, низкотемпературный процесс СФЭ с использованием растворителя на базе СК-CO₂ позволяет существенно увеличить суммарный выход фракций с 58 до 83 мас. % (рис. 2).

На рис. 3 показано изменение содержания групповых углеводородных компонентов в составе выделенных фракций нефти при увеличении их суммарного выхода. Выше отмечено, что чистый СК-CO₂ растворяет преимущественно светлые топливные фракции, содержащие наибольшую долю насыщенных углеводородов нефти, в которых отсутствуют высокомолекулярные полярные компоненты, представленные различными фракциями смол и асфальтенов. Дальнейшее увеличение суммарного выхода выделяемых фракций с ростом концентрации толуола в растворителе сопровождается перераспределением групповых компонентов в их составе, связанным с ростом молекулярной массы и полярности фракций. Причем если для дистиллятных фрак-

ций главным образом характерно снижение содержания насыщенных и увеличение доли ароматических углеводородов, то выделение фракций вакуумного остатка ($T_{\text{кип}} > 450^\circ\text{C}$) приводит к быстрому росту содержания высокомолекулярных смолистых соединений (полярные I) и уменьшению концентрации масляных компонентов. Полярные II и входящие в их состав асфальтены практически полностью концентрируются в остатке после экстракции и отсутствуют в выделенных узких фракциях экстракта (рис. 3).

Визуально изменение выхода и группового углеводородного состава выделенных фракций по мере увеличения содержания толуола в СК-CO₂ можно наблюдать на рис. 4. Фракция, выделенная чистым СК-CO₂, является светлой и отличается низкими плотностью и вязкостью, в свою очередь увеличение доли полярных гетероатомных соединений в последующих более тяжелых фракциях экстракта с ростом концентрации толуола в растворителе приводит к их потемнению, а также быстрому увеличению плотности и вязкости. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что использование толуола в качестве модификатора СК-CO₂, обладающего высокой растворяющей способностью по отношению к компонентам нефти, обеспечивает селективное разделение нефтяного образца по молекулярной массе фракций.

Зависимости содержания серы, ванадия, никеля и коксового остатка в полученных фракциях нефти от их суммарного выхода представлены на рис. 5. Концентрация общей серы во фракциях монотонно увеличивается с ростом их суммарно-

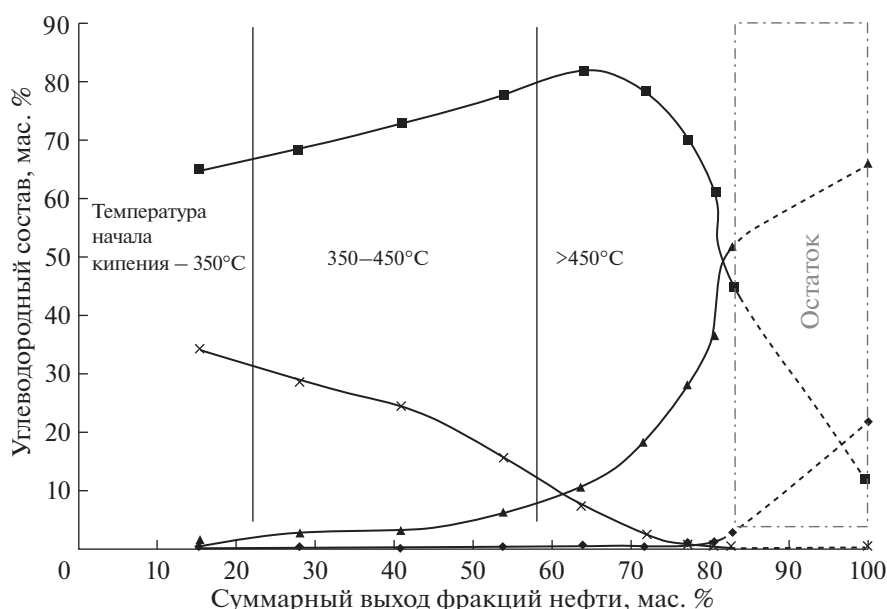


Рис. 3. Изменение группового состава фракций сверхвязкой нефти, полученных методом СФЭ с использованием смеси CO_2 –толуол в качестве растворителя, с ростом их суммарного выхода (температура экстракции 50°C , давление экстракции 100 бар, общий расход растворителя 100 г/мин). Углеводороды: (x) – насыщенные, (■) – ароматические, (▲) – полярные I, (◆) – полярные II.

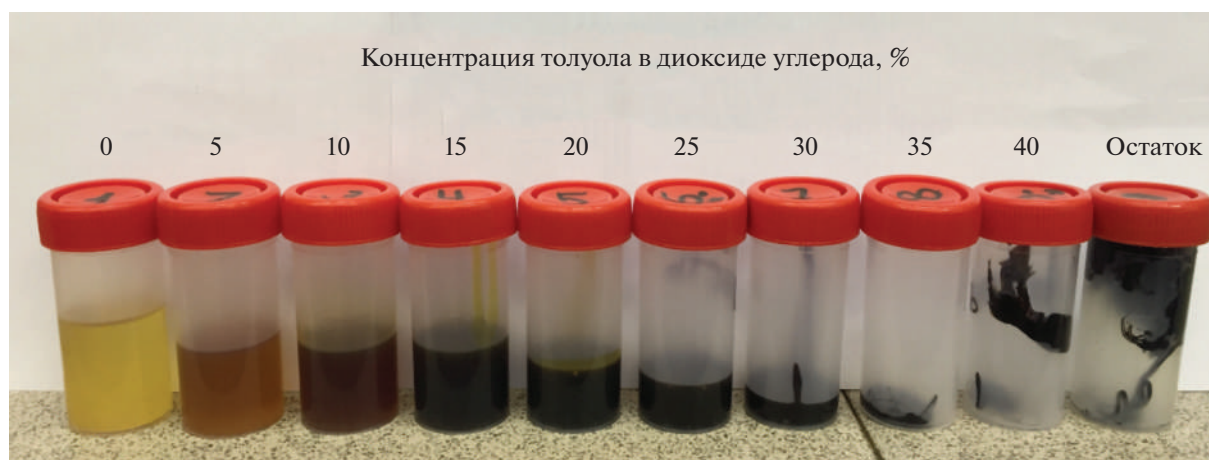


Рис. 4. Фракции сверхвязкой нефти, полученные в результате фракционирования методом СФЭ с использованием смеси CO_2 –толуол в качестве растворителя (температура экстракции 50°C , давление экстракции 100 бар, общий расход растворителя 100 г/мин).

го выхода от ~ 1.5 мас. % для экстракта, полученного с использованием чистого СК- CO_2 , до 4.3 мас. % для экстракта, выделенного растворителем с содержанием 25 мас. % толуола (рис. 5а). Учитывая постепенное снижение выхода фракций с ростом их молекулярной массы и концентрации толуола в растворителе, можно говорить о достаточно равномерном распределении сернистых соединений между узкими фракциями данной высокосернистой нефти при их преимущественном концентрировании в составе темных

фракций, выкипающих при температурах выше 350°C . Дистиллятные фракции данной нефти, выделенные растворителями с содержанием толуола до 15 мас. %, отличаются низкой коксуемостью и практически не содержат ванадий и никель. Быстрый экспоненциальный рост содержания металлов и коксового остатка характерен для фракций, выделяемых растворителем с содержанием толуола более 20 мас. %, что соответствует суммарному выходу экстракта более 60 мас. %, а

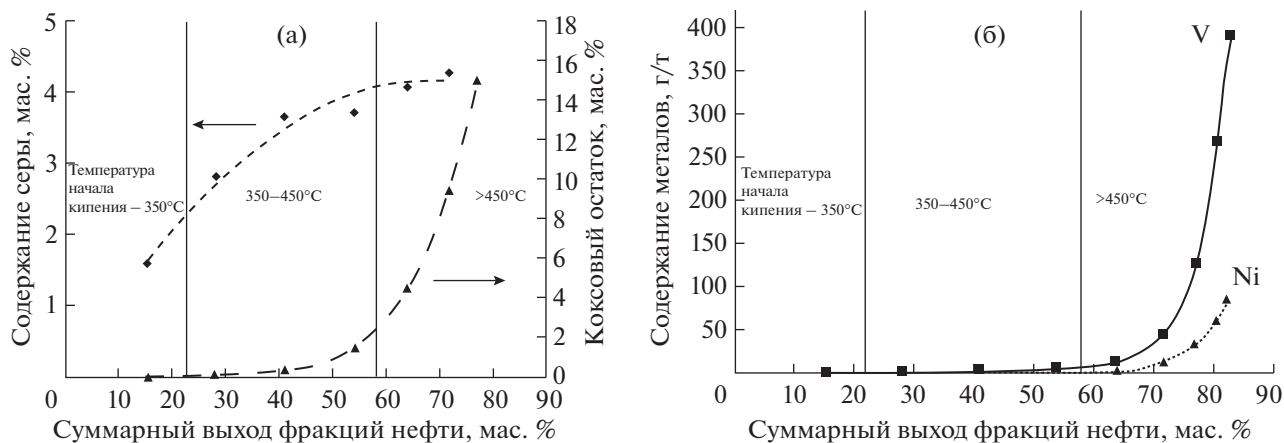


Рис. 5. Изменение содержания общей серы и коксового остатка (а) и металлов (б) в составе фракций сверхвязкой нефти, полученных методом СФЭ с использованием смеси CO_2 –толуол в качестве растворителя, с ростом их суммарного выхода (температура экстракции 50°C , давление экстракции 100 бар, общий расход растворителя 100 г/мин).

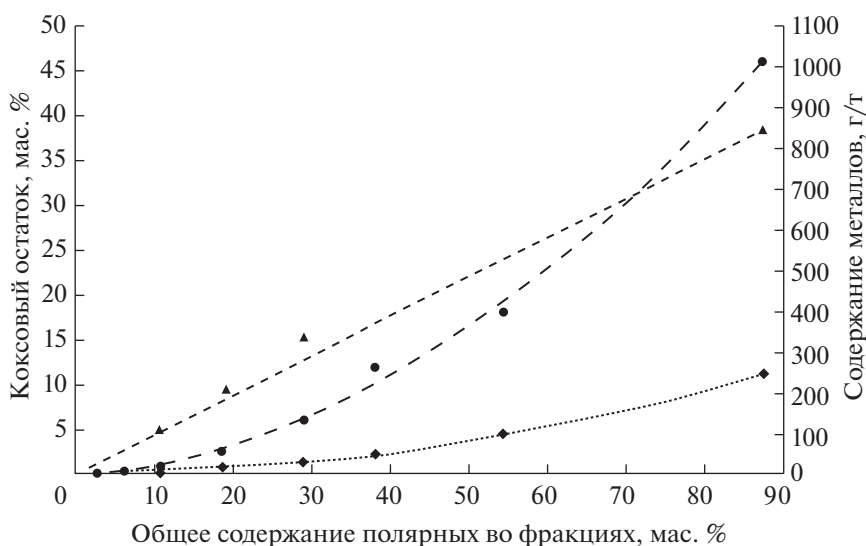


Рис. 6. Содержание металлов и коксового остатка в зависимости от суммарного содержания полярных соединений во фракциях сверхвязкой нефти, полученных в результате фракционирования методом СФЭ с использованием смеси CO_2 –толуол в качестве растворителя (температура экстракции 50°C , давление экстракции 100 бар, общий расход растворителя 100 г/мин); (▲) – коксовый остаток, (●) – ванадий, (◆) – никель.

также температурным пределам выкипания вакуумного остатка перегонки данной нефти (рис. 5).

Важно отметить, что содержание металлов и коксового остатка в выделенных фракциях напрямую коррелирует с содержанием высокомолекулярных полярных соединений в их составе (рис. 6). Полученные данные хорошо согласуются с имеющимися представлениями о структуре и составе смолисто-асфальтеновых веществ, представляющих собой полярные соединения I и II, и подтверждают высокую степень их ароматичности и прочное связывание ванадия и никеля в составе данных макромолекул [19–21].

Изучено распределение металлов исходной СВН между получаемыми фракциями экстракта и остатком экстракции. Показано, что более

80 мас. % ванадия и никеля концентрируется в составе остаточной нерастворимой фракции. При этом доля металлов во фракциях коррелирует с содержанием полярных соединений II, которые также практически полностью остаются в остатке экстракции и не переходят во фракции экстракта. Можно предположить, что основная доля соединений ванадия и никеля в составе данной нефти связана с асфальтенами, представляющими наиболее полярную и высокомолекулярную часть САВ.

На примере сверхвязкой нефти впервые показана возможность реализации метода фракцио-

нирования образцов тяжелых нефтей и нефтяных остатков на основе процесса СФЭ за счет изменения состава комбинированного растворителя CO₂-толуол. Использование СК-CO₂ в качестве основы растворителя позволяет проводить процесс при низкой температуре и избежать возможных деструктивных превращений компонентов нефтяного образца. Применение толуола в качестве модификатора СК-CO₂ дает возможность в широком диапазоне регулировать выход фракций экстракта и добиться глубокого и селективного разделения нефтяных образцов по молекулярной массе фракций и таким образом преодолеть ограничения и недостатки процесса АВ-дистилляции. Определение состава и свойств выделяемых экстрактов и нерастворимого остатка экстракции дает возможность установить распределение углеводородных компонентов, элементов и микроэлементов между узкими фракциями нефтяного образца с различной молекулярной массой, а также их взаимосвязь. Предложенный метод экстракционного разделения и фракционирования можно применять в качестве эффективного инструмента для более детального изучения состава и свойств тяжелых нефтей и нефтяных остатков, что представляет интерес как с точки зрения химии нефти, так и выбора процессов переработки или облагораживания конкретного типа тяжелого нефтяного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00716 мол_а "Разработка нового метода фракционирования тяжелых нефтей и нефтяных остатков на основе процесса сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ)".

Авторы выражают благодарность коллективу сотрудников Инжинирингового центра МФТИ за помощь в проведении элементного, микроэлементного и группового анализа химического состава нефтяных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хуснутдинов И.Ш. Разделение природных битумов сольватационным фракционированием // Вестник Казанского технологического университета. 2003. № 2.
2. Kopylov A.Y., Kozin V.G., Khusnutdinov I.S. Solvent dehydration and separation of native asphalt // Chem. Technol. Fuels Oils. 2001. V. 37. № 3. P. 151.
3. Kieras J. Extraction and fractionation of petroleum resins with n-butanol. Patent No. U.S. 2726192. Atlantic Refining Co. 6.12.1955.
4. Shi T.-P., Hu Y.-X., Xu Z.-M., Su T., Wang R.-A. Characterizing petroleum vacuum residue by supercritical fluid extraction and fractionation // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 3988.
5. Zhao S., Sparks B.D., Kotlyar L.S., Chung K.H. Correlation of processability and reactivity data for residua from bitumen, heavy oils and conventional crudes: Characterization of fractions from super-critical pentane separation as a guide to process selection // Catalysis Today. 2007. V. 125. № 3–4. P. 122.
6. Ni H., Hsu C.S., Lee P., Wright J., Chen R., Xu C., Shi Q. Supercritical carbon dioxide extraction of petroleum on kieselguhr // Fuel. 2015. V. 141. P. 74.
7. Lodi L., Concha V.O.C., Medina L.C., Filho R.M., Wolf Maciel M.R. An experimental study of a pilot plant deasphalting process in CO₂ supercritical // Petrol. Sci. Technol. 2015. V. 33. P. 481.
8. Liu Z.M., Yang G.Y., Lu Y., Han B.X., Yan H.K. Phase equilibria of the CO₂-Jiangsu crude oil system and precipitation of heavy components induced by supercritical CO₂ // J. Supercrit. Fluids. 1999. V. 16. P. 27.
9. Deo M.D., Hwang J., Hanson F.V. Supercritical fluid extraction of a crude oil, bitumen-derived liquid and bitumen by carbon dioxide and propane // Fuel. 1992. V. 71. P. 1519.
10. Rose J.L., Svrcek W.Y., Monnery W.D., Chong K. Fractionation of Peace River bitumen using supercritical ethane and carbon dioxide // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 3875.
11. Mehl A., Macedo R.S., Pessoa F.L. Processing of the atmospheric distillation residue with supercritical CO₂: Conceptual project / Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier. 2009. V. 27. P. 1785.
12. Severin D., Siese H. Entrainer modified SFE of heavy petroleum fractions / Proc. 3rd Int. Symp. Supercritical Fluids / Eds. Brunner G., Perrut M. 1994. V. 1.
13. Hwang R.J., Ortiz J. Mitigation of asphaltics deposition during CO₂ flood by enhancing CO₂ solvency with chemical modifiers // Org. Geochem. 2000. V. 31. P. 1451.
14. La H., Guigard S.E. Extraction of hydrocarbons from Athabasca oil sand slurry using supercritical carbon dioxide // J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 91. P. 146.
15. Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A. Solvent demetallization of heavy petroleum feedstock using supercritical carbon dioxide with modifiers // J. Supercrit. Fluids. 2017. V. 119. P. 150.
16. Kiran E., Zhuang W., Sen Y.L. Solubility and demixing of polyethylene in supercritical binary fluid mixtures: Carbon dioxide-cyclohexane, carbon dioxide-toluene, carbon dioxide-pentane // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 47. P. 895.
17. Ziegler J.W., Dorsey J.G., Chester T.L., Innis D.P. Estimation of liquid-vapor critical loci for CO₂-solvent mixtures using a peak-shape method // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 456.
18. Петров С.М., Халикова Д.А., Абдельсалам Я.И., Закиева Р.Р., Каюкова Г.П., Баширцева Н.Ю. Потенциал высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения как сырья для нефтепереработки // Вестн. Казанск. технол. ун-та. 2013. Т. 16. № 18.
19. Ганеева Ю.М., Эсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 1034.
20. Yakubov M.R., Sinyashin K.O., Abilova G.R., Tazeeva E.G., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Borisova Yu.Yu. Differentiation of heavy oils according to the vanadium and nickel content in asphaltenes and resins // Petrol. Chem. 2017. V. 57. № 10. P. 849.
21. Andersen S.I., Speight J.G. Petroleum resins: separation, character and role in petroleum // Petrol. Sci. Technol. 2001. V. 19. № 1–2. P. 1.