

Метод выделения асфальтенов из состава нефти путем их осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода

В работе представлено исследование осаждения тяжелых фракций и выделения асфальтенов из состава образца нефти с использованием сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂) в качестве антирастворителя. Эксперименты проводились на проточной лабораторной установке сверхкритической флюидной экстракции в режиме процесса GAS (gas antisolvent) в диапазоне температуры от 50 до 140 °С и давления от 10 до 30 МПа. Установлено влияние температуры и давления, а также добавления углеводородного разбавителя на выход выделяемых фракций. Определен элементный и микроэлементный состав, а также структурные свойства компонентов, выделяемых в среде СК-СО₂ при различных значениях температуры процесса. Показано, что увеличение температуры при давлении выше 20 МПа, а также добавление небольших количеств толуола к исходному нефтяному образцу способствует увеличению селективности разделения, концентрированию асфальтенов в составе осаждаемых фракций и получению более сухих твердых частиц. По сравнению с С₇-асфальтенами СО₂-асфальтены отличаются меньшей ароматичностью, полярностью и содержанием металлов.

Ключевые слова: асфальтены, нефтяная дисперсная система, сверхкритический диоксид углерода, антирастворитель, сверхкритическая флюидная экстракция.

Асфальтены являются системообразующими, наиболее полярными и высокомолекулярными компонентами нефтяных дисперсных систем (НДС), содержание которых непосредственно влияет на состав и свойства нефти, выбор технологий и экономику процессов добычи, транспортировки и переработки нефтей и нефтяных остатков [1–4].

На сегодняшний день не существует единого подхода к анализу асфальтенов в нефтях и нефтяных остатках, а их содержание и, следовательно, состав и свойства зависят от типа выбранного углеводородного растворителя, используемого для выделения асфальтенов в лабораторной практике. Выход и, соответственно, содержание асфальтенов уменьшается с ростом числа атомов углерода и растворяющей способности используемого углеводородного растворителя. Как следствие, асфальтены, осажденные с использованием *n*-гептана (С₇-асфальтены), имеют более высокую молекулярную массу, число ароматических колец и степень ароматичности по сравнению с асфальтенами, осажденными *n*-пентаном (С₅-асфальтены) [5, 6]. Помимо этого, традиционные и стандартные методы осадительной экстракции имеют ряд очевидных недостатков, связанных с длительностью метода, большими объемами растворителя и влиянием условий проведения различных стадий процесса на выход и свойства выделяемых фракций. В частности, увеличение температуры экстракции и сте-

пени промывки образующегося осадка приводит к уменьшению выхода асфальтенов, увеличению их плотности и молярной массы и снижению растворимости вследствие максимального удаления смол из осаждаемых фракций [7].

Это делает актуальным поиск альтернативных растворителей и осадителей и разработку более эффективных методов выделения асфальтенов. Одним из таких соединений может быть сверхкритический диоксид углерода (СК-СО₂), который помимо растворителя является эффективным дестабилизатором НДС, в среде которого происходит коагуляция и осаждение асфальтенов.

В работе [8] было показано, что проведение процесса деасфальтизации тяжелой нефти с использованием *n*-пентана и *n*-гептана в качестве растворителей в среде суб- и СК-СО₂ позволяет существенно увеличить скорость осаждения асфальтенов и селективность процесса разделения. Как следствие, осаждение и отделение фазы асфальтенов начинало протекать при более низких значениях соотношения углеводородного растворителя к нефти, а при заданном соотношении добавление СО₂ обеспечивало более высокую степень деме-таллизации. В работе [9] было также подтверждено экспериментально, что СО₂, растворенный в нефти, действует как антирастворитель для тяжелых и сильно полярных соединений вследствие их низкой растворимости в СО₂.

В патенте [10] показано, что перемешивание сырья, а также увеличение давления и температуры при прочих равных условиях приводит к увеличению скорости осаждения асфальтенов из нефти при ее контакте с CO_2 или флюидом, содержащим CO_2 . При этом отмечается, что наиболее предпочтительным является проведение процесса при температуре выше 50°C и при нахождении CO_2 в сверхкритическом состоянии, соответственно. Визуальное исследование и моделирование осаждения асфальтенов из модельной смеси синтетической нефти показало сильную зависимость процесса от давления и концентрации CO_2 , вводимого в систему [11]. В свою очередь изучение фазового поведения модельных смесей полиароматических молекул в толуоле в присутствии CO_2 при давлениях до 7 МПа показало, что CO_2 начинает проявлять свойства антирастворителя только при высокой концентрации в системе (выше 40–50% мас.), в то время как при низкой концентрации он действует как со-растворитель, не вызывая осаждение полиароматических молекул из раствора и образования твердой фазы [12].

Способность выступать в качестве эффективного коагулянта и осадителя асфальтенов также подтверждена результатам моделирования молекулярной динамики, показавшими, что в среде СК- CO_2 происходит быстрая и прочная агрегация молекул асфальтенов с образованием более плотных агрегатов с большим числом связанных молекул, чем в среде гептана [13].

Необходимо отметить, что большинство проводимых в данной области исследований связаны с повышением эффективности и оптимизацией процессов деасфальтизации и деметаллизации нефти и методов увеличения нефтеотдачи пластов при использовании CO_2 в качестве вытесняющего агента. Как следствие, они не направлены на селективное выделение асфальтенов из нефтяных образцов и детальное изучение их состава и свойств и часто проводятся с использованием модельных растворов в ограниченном диапазоне параметров, в частности, с учетом термобарических условий продуктивного пласта рассматриваемого месторождения нефти.

Целью данной работы было исследование осаждения тяжелых фракций нефти в среде СК- CO_2 в качестве метода выделения асфальтенов из состава нефтяных образцов.

Для проведения экспериментов использовалась диоксид водорода высокой чистоты (99,99%), изготовленный по ТУ 2114-011-45905715–2012. В качестве углеводородного разбавителя использовали толуол (99,5%) по СТП ТУ СОМР 2-021-06 и *n*-гептан (99,0%) по ГОСТ 25828–83. Объектом исследования являлся образец нефти с содержанием C_7 -асфальтенов — 2,4% мас., углерода — 82,8%

мас., водорода — 12,65% мас., азота — 0,27% мас., серы — 1,11% мас., ванадия и никеля — 25 и 22 г/т, соответственно.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной установке сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) проточного типа компании Waters Corporation. Методика проведения включала стадии смешивания и осаждения в статических условиях и последующее разделение фаз и осушку нерастворимых компонентов в динамических условиях с непрерывным потоком СК- CO_2 через экстрактор объемом 200 мл. Сверху и снизу экстракционный сосуд был снабжен двумя вкручивающимися крышками, через отверстия в которых поток входит и выходит из сосуда. Более подробное описание узлов и комплектующих установки можно найти в работе [14].

Перед проведением эксперимента навеска нефтяного образца массой от 20 до 50 г, загрузалась в стальную корзинку экстрактора, снабженную донным микропористым фильтром. Предварительно на дно корзинки укладывался нейлоновый фильтр с размером пор равным 0,2 мкм. При необходимости, проба предварительно смешивалась с разбавителем (толуол или *n*-гептан) в заданном массовом соотношении. После загрузки образца и герметизации установки экстрактор и предварительный электронагреватель потока CO_2 нагревали до заданной температуры и начинали закачку CO_2 в сосуд. После достижения заданного давления в сосуде подачу CO_2 прекращали и перекрывали вентили на входе и выходе потока из экстрактора. Отсчет времени статического периода процесса проводили с момента установления заданных значений температуры и давления.

После выдерживания пробы в среде СК- CO_2 в течение заданного времени, вентили на входе и выходе потока из экстрактора открывали и начинали подачу CO_2 нисходящим потоком через фильтр корзинки, обеспечивая отделение жидких фракций нефти, насыщенных CO_2 (фильтрата), от образующегося нерастворимого осадка и осушку последнего. Динамическая стадия проводилась при поддержании заданных параметров температуры и давления процесса во избежание изменения растворимости компонентов системы. Жидкие фракции фильтрата отделялись от газообразного CO_2 в отдельном сепараторе после предварительного сброса давления потока.

По окончании осушки/промывки осадка в потоке СК- CO_2 давление в экстракционном сосуде медленно сбрасывали в течение не менее 15 мин. Перед сбором и взвешиванием осадок дополнительно доводили до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре не выше 120°C .

Процесс осаждения по методу GAS проводился при температуре от 50 до 140°C и давлении от 10 до 30 МПа. В случае использования органического растворителя соотношение разбавителя к образцу нефти составляло 0,5 по массе. Динамическая стадия процесса проводилась при расходе CO₂ через сосуд 40 г/мин в течение 90 мин, обеспечивая отсутствие изменения выхода осадка и высокую степень его осушки в потоке CO₂, соответственно.

Выход осажденных тяжелых фракций рассчитывался как отношение массы осадка на нейлоновом фильтре к массе исходного образца нефти, загруженного в экстрактор. Относительное стандартное отклонение массы образующегося осадка, как правило, не превышало 5% для результатов трех экспериментов, проводимых в одинаковых условиях процесса.

Определение содержания и выделение C₇-асфальтенов из образца исходной нефти для последнего анализа проводилось согласно методике стандарта IP 143.

Определение концентрации ванадия и никеля в образцах проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) после предварительной подготовки образца к анализу с помощью кислотной минерализации в микроволновом поле по методике ASTM D 7876. Кислотную минерализацию осуществляли с помощью микроволновой печи Multiwave PRO (Anton Paar GmbH, Австрия). Измерения проводились на спектрометре Agilent 7900 (Agilent Technologies, США), снабженном двухходовой стеклянной распылительной камерой, охлаждаемой до 2°C, стеклянным распылителем MicroMist и кварцевой горелкой.

Определение содержания углерода, водорода, азота и серы осуществлялось с помощью элементного анализатора Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания). Анализатор выполнен в виде единого блока и оснащен системой подачи пробы, реакторной печью, системой поглотителей, хроматографической колонкой и детектором по теплопроводности. Принцип метода заключается в сжигании пробы нефтяного образца в атмосфере чистого кислорода с образованием CO₂, H₂O, N₂O и SO₂ с последующим их хроматографическим разделением и регистрацией с помощью детектора по теплопроводности.

Данные структурного анализа были получены с помощью ЯМР-спектрометра Bruker Avance IIIHD 500 с рабочими частотами ¹H 500,13 МГц и ¹³C 125,76 МГц и криодатчиком повышенной чувствительности Bruker Prodigy CPBВОН&F. Для проведения количественных экспериментов и получения соответствующих спектров на ядре ¹³C использовали импульсную последовательность с

инверсным декаплингом ядер ¹H, короткими (до 30°) импульсами и увеличенными до 5 с релаксационными задержками. Время накопления одного спектра ¹³C составляло не менее 12 ч. Обработка ЯМР-спектров ¹H и ¹³C проводилась с использованием программного обеспечения ACD/LABS_10.0. Процентное содержание компонентов, входящих в состав нефтяного образца, было получено в результате автоматического интегрирования пиков относительно площади пика репера (эталона). В качестве эталона применялся тетраметилсилан (чистота ≥99,9%, Sigma-Aldrich), который растворяли в дейтерированном бензоле (99,6% атом., Sigma-Aldrich) с последующим добавлением навесок нефтяного образца к пробам раствора. На основании полученных значений рассчитывали средние структурные параметры молекул осаждаемых фракций: фактор ароматичности (f_a) и среднюю длину боковых алкильных цепей (n). Фактор ароматичности (f_a) был рассчитан по формуле:

$$f_a = \frac{C_{ar}}{C_{ar} + C_{al}}, \quad (1)$$

где C_{ar} и C_{al} — процентное содержание ароматических и алифатических атомов углерода соответственно.

Средняя длина боковых алкильных цепей вычислялась по формуле

$$n = \frac{H_\alpha + H_\beta + H_\gamma}{H_\alpha}, \quad (2)$$

где H_α , H_β , H_γ — процентное содержание атомов водорода в алифатической боковой цепи в α , β , γ положениях соответственно по отношению к ароматическому кольцу.

Как известно, растворимость CO₂ в нефти непосредственно влияет на эффективность его использования в качестве анти-растворителя и коагулянта по отношению к высокомолекулярным компонентам дисперсной фазы. Увеличение растворимости CO₂ способствует увеличению выхода осаждаемых тяжелых компонентов нефти [9]. Вместе с тем, время смешивания нефти и CO₂ должно быть достаточным для достижения равновесных значений растворимости компонентов системы при заданных значениях параметров. Зависимость выхода осаждаемых фракций нефти от времени статического периода процесса GAS представлена на рис. 1.

Увеличение времени выдерживания нефти в среде СК-CO₂ в статических условиях с 30 до 60 мин приводит к быстрому увеличению количеств осаждаемых компонентов, выход которых возрастает более чем в 2,5 раза с 2,0 до 5,3% мас. Однако дальнейшее увеличение времени практически не влияет на выход осадка, свидетельствуя о приближении системы к термодинамическому равновесию и до-

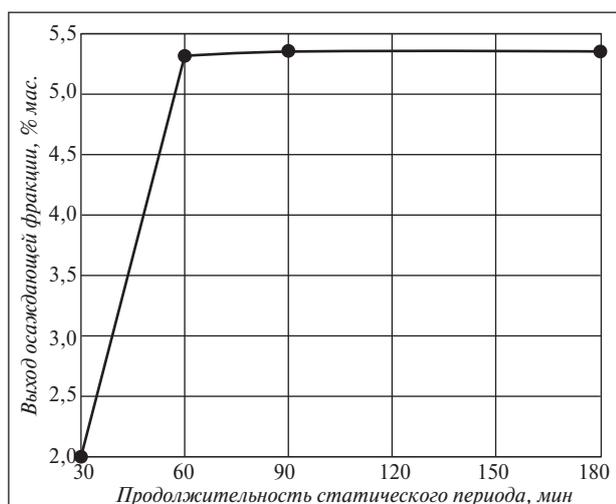


Рис. 1. Зависимость выхода тяжелых фракций, осаждаемых из состава нефти в среде СК-СО₂ от продолжительности выдерживания смеси в статических условиях в процессе GAS (50°С, 15 МПа)

стижению равновесных значений растворимости (см. рис. 1). Необходимо отметить, что полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [9], в которой время достижения термодинамического равновесия в системе СО₂-нефть также составляло около 1 ч при проведении экспериментов в ячейке высокого давления объемом 15 мл и перемешивании смеси.

Таким образом, с целью уменьшения длительности метода дальнейшие экспериментальные исследования проводились при времени выдерживания нефти в среде СК-СО₂ равном 60 мин, достаточном для достижения квазиравновесных выходов осаждаемых тяжелых фракций.

Как упоминалось ранее, увеличение растворимости СК-СО₂ в нефти благоприятствует дестабилизации НДС и должно приводить к увеличению выхода осаждаемых тяжелых компонентов. В общем случае растворимость коррелирует с плотностью СК-СО₂ и увеличивается с ростом давления и уменьшением температуры. Однако, помимо растворимости СО₂ в нефти необходимо учитывать, что компоненты нефти также растворяются в СК-СО₂ и растворяющая способность последнего зависит от его плотности и параметров процесса, что может влиять на выход и состав выделяемых тяжелых фракций, образующихся в процессе GAS. Зависимость выхода осаждаемых фракций от давления при различных температурах процесса представлена на рис. 2.

Как видно из рис. 2, увеличение температуры в исследуемом диапазоне при фиксированных значениях давления процесса приводит к снижению выхода образующегося осадка, что можно объяснить снижением плотности и растворимости СК-СО₂ в образце нефти, соответственно. При этом

температура в различной степени влияет на выход в различных областях давлений. Так, если при давлении 10 МПа увеличение температуры с 50 до 110°С приводит к снижению выхода более чем в 5 раз с 5,3 до 0,9% мас., то при давлении в интервале 20–30 МПа выход снижается не более чем в три раза при увеличении температуры в данном диапазоне. Это может быть связано с уменьшением скорости изменения плотности и растворимости СК-СО₂ с температурой при более высоком давлении [9, 15].

Давление также по-разному влияет на протекание процесса в разных температурных областях. При температуре 50°С увеличение давления в исследуемом диапазоне приводит к незначительному увеличению выхода осаждаемых фракций с 5,3 до 5,8% мас., несмотря на быстрый рост плотности СК-СО₂, которая увеличивается с 0,38 до 0,87 г/мл при давлении от 10 до 30 МПа [16]. В свою очередь при температуре 70°С и выше наблюдается более характерный значительный рост выхода осаждаемых компонентов при увеличении давления от 10 до 20 МПа, объяснимый ростом растворимости СК-СО₂ в нефти и снижением агрегативной устойчивости НДС. Увеличение скорости изменения выхода осадка с давлением при более высоких температурах с одной стороны связано с увеличением скорости изменения плотности и растворимости СК-СО₂ с давлением с повышением температуры, а с другой стороны свидетельствует о повышении чувствительности НДС к количеству СК-СО₂, растворимого в нефти.

В работе [17] на примере модельной смеси асфальтенов в толуоле было показано, что увеличение температуры способствует ослаблению межмолекулярного взаимодействия между молекулами, диссо-

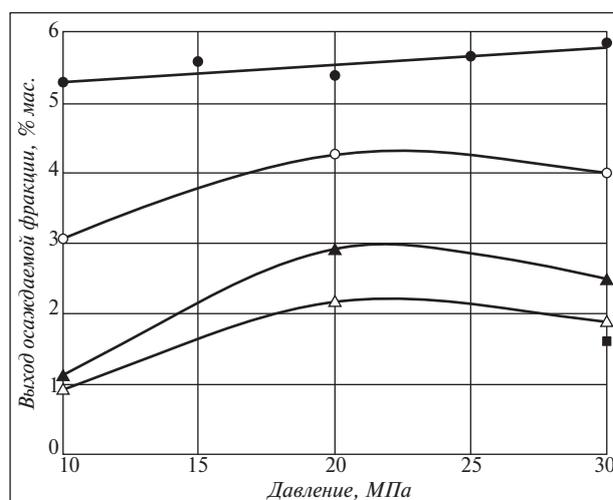


Рис. 2. Зависимость выхода тяжелых фракций, осаждаемых из состава нефти в среде СК-СО₂ от давления при различной температуре:

● — 50°С; ○ — 70°С; ▲ — 90°С; △ — 110°С; ■ — 140°С

циации агрегатов и уменьшению размеров мицелл, присутствующих в растворе. Можно предположить, что повышенная агрегативная устойчивость делает НДС более чувствительной к присутствию антирастворителя, увеличение содержания которого способствует ассоциации мицелл и росту выхода осадка, в то время как при более низкой температуре, в данном случае 50°C, в системе присутствуют довольно крупные агрегаты и растворение даже относительно небольших количеств СК-СО₂ в нефти приводит к быстрой ассоциации частиц дисперсной фазы с образованием флокул и выпадением осадка.

Несмотря на рост выхода с давлением в области от 10 до 20 МПа при температуре 70°C и выше дальнейшее увеличение давления до 30 МПа сопровождается некоторым уменьшением количества выделяемых фракций тяжелых компонентов, составившим 0,3–0,4% мас. для температуры в интервале 70–110°C (см. рис. 2). В данном случае уменьшение выхода осадка происходит вопреки росту плотности и растворимости СК-СО₂ в нефти. Можно предположить, что в этом диапазоне значений давления происходит заметное увеличение растворяющей способности СК-СО₂ и растворимости компонентов нефти в его составе, что способствует уменьшению количеств со-осаждаемых смол и выхода осадка.

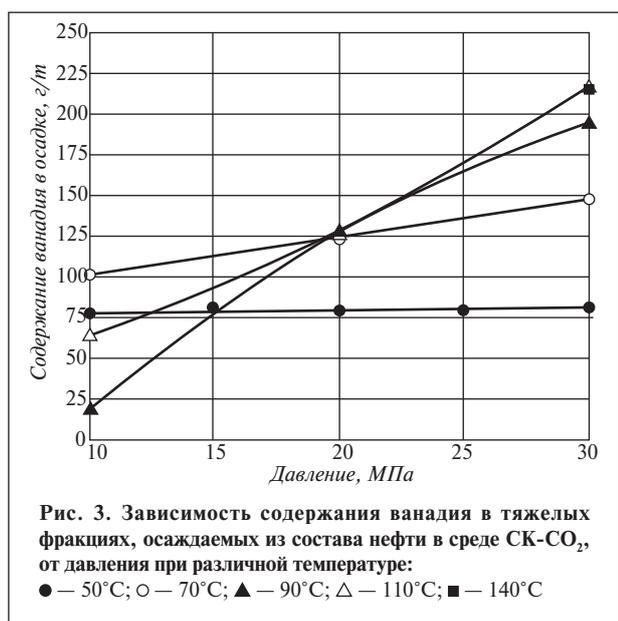
В работе [18] при изучении свойств тяжелых компонентов, осаждаемых из нефти в среде СК-СО₂ в ячейке насыщения высокого давления при давлении 15 МПа и температуре 27°C, было показано, что СО₂-асфальтены представляют собой маленькие частицы, диспергированные в со-осаждаемых смолах. При этом, несмотря на то, что в процессе экстракции СК-СО₂ растворяет преимущественно легкокипящие и относительно низкомолекулярные компоненты нефти и обладает высокой селективностью по отношению к насыщенным углеводородам, в результате процесса происходит также частичное растворение смол, содержание которых в составе экстракта может достигать до 20% при давлении 24 МПа и температуре 60°C [19].

Вместе с тем, для процессов СФЭ известны так называемые ретроградные эффекты влияния температуры на растворимость компонентов в СКФ в различных областях давления, которые объясняются с точки зрения конкурирующего влияния плотности растворителя и летучести растворяемого вещества. Согласно данным представлениям при высоком давлении, превышающим некоторое переходное значение (верхнее перекрестное давление), различающееся в зависимости от типа растворяемых веществ, преобладающим эффектом становится увеличение давления паров растворяемого вещества, приводящее к росту растворимости с температурой, несмотря на снижение плотности растворителя [15].

В работе [20] при изучении влияния температуры на экстракцию нефти СК-СО₂ было установлено, что при давлении от 20 до 40 МПа увеличение температуры до 70°C приводит к увеличению степени извлечения нефти, в то время как при температуре 50–60°C она меняется незначительно. Полученные результаты повышения растворимости компонентов нефти в СК-СО₂ при 70°C хорошо согласуются с уменьшением выхода осаждаемых фракций при давлении выше 20 МПа, наблюдаемым в данной работе в при температуре 70°C и выше.

Таким образом, плотность СК-СО₂ не является единственным косвенным параметром, определяющим поведение системы СО₂-нефть и закономерности данного процесса, протекание которого в значительной степени зависит от значений температуры и давления. Важно отметить, что при близких значениях плотности СК-СО₂ увеличение температуры приводит к снижению выхода и количеств осаждаемых компонентов. Так, если при температуре 50°C и плотности СК-СО₂ 0,38 г/мл выход осадка составлял 5,3% мас., то при температуре 110°C и плотности СК-СО₂ 0,44 г/мл его значение составило 2,2% мас. Учитывая то, что согласно работе [17] давление незначительно влияет на агрегацию асфальтенов при их нахождении в модельном растворе толуола, можно было бы предположить, что с повышением температуры происходит уменьшение размера асфальтеновых агрегатов, которое в результате сказывается на уменьшении массы осаждающихся частиц. Однако, в реальной нефтяной системе необходимо учитывать наличие других компонентов, в частности, смол, которые являются нативными пептизаторами и обеспечивают стабильность НДС, препятствуя коагуляции и осаждению частиц асфальтенов [21].

Ввиду прочного межмолекулярного взаимодействия между смолами и асфальтенами, приводящему к образованию сложных надмолекулярных структур в виде гетерогенных мицелл или сложных структурных единиц, осаждение твердых частиц асфальтенов зачастую сопровождается со-осаждением смол даже при использовании углеводородных растворителей с высокой растворяющей способностью по отношению к смолам. Активное со-осаждение смол в среде СК-СО₂, наблюдаемое в работе [18] при температуре 27°C, по всей видимости, является причиной повышения количеств осадка при невысокой температуре. В свою очередь, можно предположить, что повышение температуры способствует ослаблению межмолекулярного взаимодействия между смолами и асфальтенами и десорбции смол с поверхности мицелл, что наряду со снижением вязкости и диффузионных затруднений приводит к быстрой агрегации и более селективному осажде-



нию частиц асфальтенов, нерастворимых в СК-СО₂. В этой связи необходимо отметить, что увеличение среднего размера частиц и скорости осаждения асфальтенов с ростом температуры в присутствии СО₂ отмечено в работах [10, 11].

На основании этого, можно заключить, что увеличение температуры и давления вследствие ослабления сил взаимодействия и связей между молекулами асфальтенов и смол и повышения растворимости последних в СК-СО₂ должно способствовать увеличению селективности разделения и концентрированию асфальтенов в составе образующегося осадка при проведении процесса GAS. Зависимость содержания ванадия в осаждаемых компонентах от давления при различных температурах представлена на рис. 3.

Как известно, ванадий связан с наиболее тяжелыми и полярными фракциями нефти и концентрируется преимущественно в асфальтенах [1, 22, 23]. Как следствие, его содержание может служить косвенным показателем изменения компонентного состава и степени концентрирования асфальтенов в осаждаемых фракциях.

Можно заметить, что при температуре 50°C содержание металла составляет порядка 80 г/т и практически не меняется в исследуемом диапазоне давления, что согласуется с незначительным изменением выхода (см. рис. 2) и может говорить о незначительном изменении состава фракций осадка. В то время как при более высокой температуре концентрация ванадия практически линейно возрастает с ростом давления в системе (см. рис. 3). При этом при давлении менее 20 МПа влияние температуры носит неупорядоченный характер и приводит даже к снижению содержания ванадия в составе осадка с

ростом температуры, несмотря на снижение его выхода. Так, при давлении 10 МПа содержание ванадия в осадке, выделяемом при температуре 90–110°C, было ниже по сравнению с его содержанием в осадке, полученном при температуре 50°C. Это может свидетельствовать о снижении растворимости СК-СО₂ в составе нефти и недостаточном понижении параметра растворимости и полярности дисперсионной углеводородной среды для дестабилизации НДС и эффективной коагуляции частиц дисперсионной фазы. При давлении 20 МПа увеличение температуры выше 50°C увеличивает содержание ванадия в составе осаждаемых фракций с 78 до 125 г/т, которое остается практически неизменным для температуры в диапазоне 70–110°C. В свою очередь при давлении более 20 МПа, в частности при 30 МПа, увеличение температуры в диапазоне от 70 до 110°C сопровождается повышением концентрации ванадия в осадке со 148 до 218 г/т (см. рис. 3).

Вместе с увеличением концентрации металлов с ростом температуры при давлении в системе 30 МПа уменьшается соотношение Н/С, увеличивается содержание гетероатомов (азота и серы) и повышается ароматичность осаждаемых фракций (рис. 4). Это может служить подтверждением концентрирования в составе осадка асфальтенов, являющихся наиболее тяжелыми и полярными компонентами нефти. Повышение фактора ароматичности осаждаемых компонентов также сопровождается уменьшением длины боковых алкильных цепочек, среднее число атомов углерода в которых снижается с 9,45 до 6,39 с увеличением температуры с 50 до 110°C. Необходимо отметить, что дальнейшее увеличение температуры до 140°C при давлении 30 МПа, не-

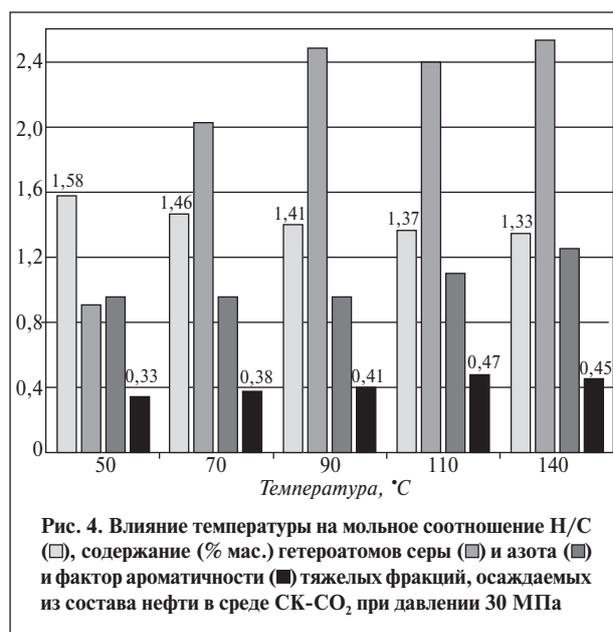




Рис. 5. Фотографии тяжелых фракций, осаждаемых из состава нефти в среде СК-СО₂ при давлении 30 МПа и различной температуре: а — 110°С; б — 90°С; в — 70°С; з — 50°С

смотря на некоторое повышение содержания азота и серы в составе компонентов осадка, незначительно влияло на фактор ароматичности и среднюю длину боковых алкильных цепей молекул, а также содержание металлов в осадке (см. рис. 4).

На рис. 5 представлены фотографии тяжелых фракций нефти, осаждаемых в среде СК-СО₂ при давлении 30 МПа и температуре в диапазоне 50–110°С.

Если при температурах 50 и 70°С осаждаемые фракции представляют собой черные гелеобразные и аморфные вещества с очевидным высоким содержанием смол (рис. 5, в, з), то при температуре 90°С и, в особенности 110°С, количество со-осаждаемых смол значительно снижается и выделяются более сухие твердые частицы (рис. 5, а, б).

Помимо изучения влияния температуры и давления было исследовано влияние добавления небольших количеств углеводородных растворителей к исходному образцу нефти на осаждение асфальтенов в процессе GAS. В качестве рас-

творителей использовались *n*-гептан и толуол, которые хорошо смешиваются с нефтью и могут выступать в качестве разбавителей при введении небольших концентраций. Массовое соотношение разбавитель/нефть составляло 0,5 для каждого из растворителей и не должно было предварительно разрушать НДС за счет образования молекулярного раствора или разделения фаз вследствие осаждения асфальтенов. Выход, элементный состав и структурные свойства фракций, осаждаемых в среде СК-СО₂ (СО₂-асфальтены) с добавлением и без добавления разбавителя (110°С, 30 МПа), а также С₇-асфальтенов, выделенных из нефти согласно методике стандарта IP 143 (соотношение гептан/нефть — 30 мл/г), представлены в таблице.

Согласно представленным данным, добавление небольших количеств *n*-гептана, являющегося традиционным дестабилизатором НДС и осадителем асфальтенов, не влияет на выход осаждаемых фракций и степень их ароматичности. Однако в его присутствии несколько увеличивается полярность фракций, которая выражается повышением содержания азота и сопровождается некоторым ростом содержания металлов в составе компонентов осадка. В свою очередь добавление толуола приводит к значительному увеличению ароматичности фракций, росту содержания азота, серы и металлов в их составе при одновременном увеличении выхода с 1,9 до 2,9% мас. В данном случае обеспечивается повышение и эффективности осаждения и концентрирования наиболее полярных и высокомолекулярных компонентов в составе осадка. На основании этого, можно предположить, что толуол за счет высоких значений параметра растворимости может встраиваться в состав мицелл и дополнительно ослаблять межмолекулярное взаимодействие смолы — асфальтены, способствуя повышению эффективности агрегации молекул асфальтенов с последующей коагуляцией частиц. При этом одновременно повышается селективность разделения за счет поддержания смол в составе раствора и предотвращения их активного со-осаждения.

По сравнению с С₇-асфальтенами даже СО₂-асфальтены, выделенные с добавлением толуола

Параметр	СО ₂ -асфальтены без разбавителя	СО ₂ -асфальтены с добавлением разбавителя		С ₇ -асфальтены
		гептана	толуола	
Выход, % мас.	1,9	1,9	2,9	2,4
Соотношение Н/С, моль/моль	1,37	1,25	1,22	1,09
Содержание гетероатомов, % мас.				
серы	2,40	2,41	2,65	3,72
азота	1,10	1,37	1,50	1,45
Содержание ванадия и никеля, г/т	413	433	554	775
Фактор ароматичности (¹³ С ЯМР)	0,47	0,47	0,62	0,73
Средняя длина боковых алкильных цепей (¹ Н ЯМР)	6,39	5,51	5,52	4,91

к нефтяному образцу, имеют меньшую ароматичность, содержание серы и металлов и более высокие содержание водорода и среднюю длину боковых алкильных цепей (см. таблицу). Это может быть связано как с недостаточным разделением компонентов смолисто-асфальтеновых веществ, так и более высоким выходом в случае CO_2 -асфальтенов, полученных с добавлением толуола. Известно, что небольшие изменения выхода асфальтенов, выделяемых различными методами, в значительной степени влияют на их свойства, в частности, элементный состав, ароматичность и растворимость [24].

Таким образом в результате проведенных исследований установлено, что увеличение температуры процесса выше 70°C при давлении больше 20 МПа способствует увеличению селективности разделения компонентов САВ, концентрированию асфальтенов в составе осаждаемых фракций и получению более сухих твердых частиц. Добавление небольших количеств толуола к нефтяному образцу приводит к значительному увеличению ароматичности фракций, росту содержания азота, серы и металлов в их составе при одновременном увеличении выхода,

обеспечивая повышение эффективности осаждения и концентрирования наиболее полярных и высокомолекулярных компонентов в составе осадка. По сравнению с C_7 -асфальтенами CO_2 -асфальтены отличаются меньшей ароматичностью, полярностью и содержанием металлов.

Предлагаемый метод позволяет проводить выделение асфальтенов всего за несколько часов, не требует больших объемов органических растворителей и позволяет получать асфальтены в количестве, достаточном для последующего детального изучения их состава и свойств. С целью оптимизации метода необходимо проведение дальнейших исследований по изучению влияния концентрации СК- CO_2 , вводимого в систему. Это может позволить более тонко регулировать выход, состав и свойства осаждаемых фракций.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00345). Авторы выражают благодарность ООО «Инжиниринговый центр МФТИ» за возможность использования исследовательского оборудования в рамках Соглашения о научно-техническом сотрудничестве от 2 марта 2015 г.

In this paper, the study of precipitation of heavy fractions and isolation of asphaltenes from a crude oil sample using supercritical carbon dioxide (SC- CO_2) as an anti-solvent has been carried out. Experiments were conducted on a laboratory setup of supercritical fluid extraction in the mode of GAS process (gas anti-solvent) at temperature from 50 to 140°C and pressure from 10 to 30 MPa. The influence of temperature and pressure, as well as the addition of a hydrocarbon diluent on the yield of the separated fractions, has been established. The elemental and microelement composition, as well as the structural properties of the components precipitated in the SC- CO_2 environment at different process temperatures have been determined. It has been shown that an increase in temperature in the pressure range above 200 bar, as well as the addition of small amounts of toluene to the initial oil sample, increases the selectivity of separation, the concentration of asphaltenes in the composition of the precipitated fractions and facilitates obtaining drier solid particles. Compared with C_7 -asphaltenes, CO_2 -asphaltenes have lower aromaticity, polarity and metal content.

Key words: asphaltenes, oil dispersed system, supercritical carbon dioxide, anti-solvent, supercritical fluid extraction.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leyva C., Ancheyta J., Berruero C. et al. — Fuel Processing Technology. — 2013. — V. 106. — P. 734–738.
2. Luo P., Gu Y. — Fuel. — 2007. — V. 86. — P. 1069–1078.
3. Santos R. G., Loh W., Bannwart A. C. et al. — Brazilian Journal of Chemical Engineering. — 2014. — V. 31. — P. 571–590.
4. Rana M. S., Samano V., Ancheyta J. et al. — Fuel. — 2007. — V. 86. — P. 1216–1231.
5. Luo P., Wang X., Gu Y. — Fluid Phase Equilibria. — 2010. — V. 291. — P. 103–1104.
6. Ancheyta J., Centeno G., Trejo F. et al. — Energy & Fuels. — 2002. — V. 16. — P. 1121–1127.
7. Alboudwarej H., Beck J., Svrcek W. Y. et al. — Energy & Fuels. — 2002. — V. 16. — P. 462–469.
8. Eckermann B., Vogelpohl A. — Chem. Eng. Technol. — 1990. — V. 13. — P. 258–264.
9. Liu Z. M., Yang G. Y., Lu Y. et al. — Journal of Supercritical Fluids. — 1999. — V. 16. — P. 27–31.
10. Пат. 0032340 A1 (США).
11. Zanganeh P., Dashti H., Ayatollahi S. — Fuel. — 2015. — V. 160. — P. 132–139.
12. Soroush S., Breure B., de Loos T. W. et al. — J. of Supercritical Fluids. — 2014. — V. 94. — P. 59–64.
13. Headen T. F., Boek E. S. — Energy Fuels. — 2011. — V. 25. — P. 503–508.
14. Magomedov R. N., Pripakhaylo A. V., Maryutina T. A. — J. Supercrit. Fluids. — 2017. — V. 119. — P. 150.
15. Cavalcanti R. N., Meireles M. A. A. — In: J. Pawliszyn (Eds.), Comprehensive Sampling and Sample Preparation, Elsevier, 2012. — V. 2. — P. 117–133.
16. Thermophysical Properties for Carbon dioxide. — NIST Chemistry WebBook, SRD 69. — URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
17. Espinat D., Fenistein D., Barre L. et al. — Energy & Fuels. — 2004. — V. 18. — P. 1243–1249.
18. Wang X., Gu Y. — Energy Fuels. — 2011. — V. 25. — P. 5232–5241.
19. Ni H., Hsu C. S., Lee P. et al. — Fuel. — 2015. — V. 141. — P. 74–81.
20. Rudyk S., Spirov P., Tyrovolas A. — Journal of CO_2 Utilization. — 2018. — V. 24. — P. 471–478.
21. Andersen S. I., Speight J. G. — Petroleum science and technology. — 2001. — V. 19 (1&2). — P. 1–34.
22. Yakubov M. R., Sinyashin K. O., Abilova G. R. et al. — Petroleum Chemistry. — 2017. — V. 57. — № 10. — P. 849–854.
23. Caumette G., Lienemann C.-P., Merdrignac I. et al. — J. Anal. At. Spectrom. — 2010. — V. 25. — P. 1123–1129.
24. Rogel E., Ovalles C., Moir M. E. — Energy Fuels. — 2009. — V. 23. — P. 4515–4521.