
УДК 66.061.3

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОЛЬВЕНТНОЙ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА СУБКРИТИЧЕСКИМ ПЕНТАНОМ

©2019 г. Р.Н. Магомедов, А.В. Припахайло*, Т.А. Марютина

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва,
Россия

*pri.pakhaylo.av@mail.ru

Поступила в редакцию 22.08.2019 г. Прошла рецензирование 08.09.2019 г.
Принята к публикации 08.09.2019 г.

Изучено влияние наночастиц оксида железа на эффективность удаления асфальтенов в процессе пентановой деасфальтизации остатка атмосферной перегонки тяжелой нефти, проводимой в субкритической для растворителя области. Установлено, что наночастицы, формируемые *in situ* из раствора прекурсора, несмотря на некоторое снижение выхода деасфальтизата (ДА), обеспечивают значительное увеличение эффективности удаления асфальтенов, металлов и коксового остатка по сравнению с частицами, вводимыми в сырье в виде порошка.

Ключевые слова: сверхкритические флюиды, сольвентная деасфальтизация, наночастицы, тяжелое нефтяное сырье, пентан, оксид железа.

ВВЕДЕНИЕ

Истощение запасов легких нефтей и увеличение доли добычи тяжелых высокязких нефтей и природных битумов приводит к необходимости поиска и разработки новых более гибких, эффективных и экономически привлекательных технологических процессов переработки и облагораживания тяжелого нефтяного сырья (ТНС) с высоким содержанием асфальтенов, металлов, гетероатомов и коксового остатка [1]. В этой связи процессы сольвентной деасфальтизации (СДА) ТНС занимают важное место в практике нефтепереработки, обеспечивая удаление смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и связанных с ними металлов и гетероатомов, а также снижение содержания коксового остатка, что значительно облегчает последующую переработку каталитическими процессами [2].

На сегодняшний день использование уникальных свойств растворителей в сверхкритическом состоянии на стадиях экстракции и регенерации растворителя при реализации процесса СДА позволяет существенно увеличить скорость экстракции и разделения образующихся фаз, добиться значительного уменьшения энергозатрат и снизить капитальные и операционные затраты относительно традиционных процессов СДА [3, 4]. Несмотря на это, основным недостатком процессов СДА, связанным с физической природой процесса экстракции, остается зависимость качества образующегося деасфальтизата (ДА) от его выхода и свойств исходного ТНС. Использование алканов C_{5+} в качестве растворителей, обладающих высокой растворяющей способностью, приводит к выделению в ДА не только смол, но и части асфальтенов сырья, что сильно ухудшает его качество [5, 6].

Добавление различных агентов и модификаторов к растворителю или сырью является одним из направлений повышения эффективности и усовершенствования процессов СДА ТНС [7–9]. В этой связи особое внимание уделяется использованию наноразмерных частиц, в частности, соединений переходных металлов, которые получили широкое распространение в качестве эффективных катализаторов для облагораживания и переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков [10, 11]. С точки зрения адсорбции асфальтенов, наночастицы, по сравнению с пористыми материалами, имеют значительно более высокую площадь поверхности на единицу объема, характеризуются доступностью активных центров и отсутствием внутридиффузационных ограничений, что позволяет увеличить скорость и эффективность процессов сорбции [12].

Возможность улучшения процесса СДА тяжелой нефти за счет добавки в систему наночастиц диоксида кремния (SiO_2) была недавно продемонстрирована в [13]. Показано, что добавление наночастиц SiO_2 может приводить к снижению остаточного содержания асфальтенов и серы в составе ДА более чем на 20 % относительно традиционного процесса без добавки. Однако, в данной работе выходы ДА не превышали 50 мас. % даже при использовании *n*-гептана в качестве растворителя, что может быть связано с проведением экспериментальных исследований при очень низких температурах экстракции (25 °C) и невозможностью достижения термодинамического равновесия в системе в силу диффузационных затруднений и низких скоростей массопереноса. При этом, несмотря на высокие концентрации вводимых частиц, их присутствие практически не влияло на содержание асфальтенов в ДА, которое находилось на уровне 4 мас. %, свидетельствуя об очень низкой селективности разделения и эффективности деасфальтизации исходной нефти.

Вместе с тем, использование в качестве добавки наночастиц оксида железа, в особенности, ультрадисперсных и формирующихся *in situ* в составе ТНС из раствора прекурсора, является более перспективным для увеличения эффективности осаждения и отделения асфальтенов в процессе СДА вследствие высокой емкости и селективности этих частиц по отношению к адсорбции асфальтенов [14–16]. Помимо этого, при реализации процесса СДА частицы, концентрирующиеся в составе асфальта, могут выступать в качестве эффективного катализатора для его дальнейшей переработки в процессах окисления, гидроконверсии или термического крекинга в среде сверхкритический воды, позволяя увеличить конверсию асфальтенов в жидкие дистиллятные продукты и снизить выход кокса [11, 15, 17].

Цель работы — изучение влияния наночастиц оксида железа на эффективность удаления асфальтенов в процессе пентановой деасфальтизации остатка атмосферной перегонки тяжелой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Для проведения экспериментов использовали *n*-пентан (ч.д.а. по СТП ТУ КОМП 1-711-15). В качестве коммерческого сорбента выступали наноразмерные (50–100 нм) частицы порошка смешанного оксида железа (Fe_3O_4) производства компании Sigma-Aldrich. В качестве прекурсора для формирования частиц оксида железа(III) *in situ* в нефтяной фазе использовали нонагидрат нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (по ТУ 6-09-02-553-96).

В качестве исходного ТНС использовали остаток атмосферной перегонки тяжелой нефти (мазут) Ашальчинского месторождения, имеющий $T_{\text{кип}}$ выше 340 °C.

Содержание асфальтенов, нерастворимых в гептане, составляет 4,6 мас. %, коксусемость по Конрадсону 13,6 мас. %, содержание ванадия и никеля 253 и 59 г/т, соответственно.

Оборудование и методика. Дисперсию наночастиц Fe_3O_4 получали механическим диспергированием порошка коммерческих частиц в нефтяном остатке с помощью роторно-кавитационного диспергатора IKA T 25 basic при частоте вращения 15 000 об/мин в течение 1 ч при 50—70 °C. Частицы Fe_2O_3 *in situ* синтезировали из водного раствора прекурсора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Получение дисперсии, в данном случае, включало стадию формирования обратной эмульсии за счет предварительного диспергирования водного раствора прекурсора в нефтяной фазе при параметрах, аналогичных прямому диспергированию порошка. Далее в автоклаве проводили термообработку полученной обратной эмульсии в течение 6 ч при 200 °C, атмосферном давлении и скорости перемешивания 300 об/мин с получением частиц оксида железа. Для удаления образующихся газов и паров воды в ходе термообработки осуществляли непрерывную продувку системы инертным газом (азотом). При изучении влияния способов ввода наночастиц на показатели процесса СДА концентрацию частиц оксида железа в составе нефтяного остатка поддерживали постоянной (~0,5 мас. %).

Исследование СДА проводили в автоклаве высокого давления объемом 2 л, снабженном якорной мешалкой и внешним электронагревателем. Перед проведением эксперимента навеску нефтяного остатка с частицами или без них массой ~250 г, предварительно нагретую для снижения вязкости, загружали в автоклав. Во избежание испарения пентана растворитель добавляли в автоклав после охлаждения нефтяного образца до комнатной температуры. После герметизации автоклав нагревали до необходимой температуры экстракции и включали мешалку. При необходимости, после достижения рабочей температуры экстракции давление в системе медленно доводили до рабочего значения дополнительным введением растворителя с помощью плунжерного насоса.

Скорость вращения мешалки при проведении экстракции составляла 500 об/мин. Объемное соотношение общего количества растворителя к загруженному образцу ТНС во всех экспериментах поддерживали постоянным (~8 : 1). Экстракцию проводили в течение 30 мин, что являлось достаточным для приближения системы к термодинамическому равновесию между контактирующими фазами. С учетом заметного увеличения скорости разделения образующихся фаз для смеси пентан—ТНС при температурах выше 160 °C [18], отсутствия влияния фазового состояния растворителя на селективность разделения, а также необходимости повышения давления в сверхкритической для *n*-пентана области [19] процесс проводили при 170 °C и 5 МПа. Эти условия обеспечивали реализацию субкритической экстракции ($P > P_c$, $T < T_c$) при сохранении высокой растворяющей способности растворителя.

По окончании процесса экстракции смесь выдерживали без перемешивания еще 30 мин, что обеспечивало осаждение нерастворимых компонентов и разделение фаз раствора ДА и асфальта. Во избежание изменения растворяющей способности растворителя и выхода продуктов процесса на стадии осаждения нерастворимых компонентов и разделения фаз, давление и температуру поддерживали на уровне рабочих значений стадии экстракции.

По завершении экстракции и разделения фаз проба раствора ДА для анализа отбиралась через вентиль, соединенный с трубкой на середине сосуда, после конденсации паров растворителя в выносном водяном холодильнике, а пробу раствора асфальта — через донный вентиль. В дальнейшем растворы ДА и асфальта

подвергали вакуумной дистилляции с использованием роторного испарителя для удаления и регенерации *n*-пентана. Перед весовым определением выхода образцы ДА и асфальта доводили до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре, не выше 120 °С.

Выход продуктов разделения, ДА и асфальта, рассчитывали как отношение массы выделенной фракции к массе исходного образца ТНС, загруженного в экстрактор. Материальный баланс процесса имел погрешность ±3 мас. %, которая, по-видимому, связана с неполным сбором образующихся фракций и остаточным количеством растворителя в их составе.

В образцах ДА, образующихся в результате разделения исходного мазута, проводили определение содержания коксового остатка по Конрадсону (ASTM D189), остаточного количества асфальтенов, нерастворимых в *n*-гептане (C7-асфальтены) (IP 143), ванадия и никеля (ASTM D5708). При пробоподготовке образцов для элементного анализа использовали кислотную минерализацию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, добавление гетерогенных частиц в нефтяную дисперсную систему (НДС) приводит к перестройке ее структуры за счет сорбции компонентов дисперской фазы, главным образом асфальтенов, на активных центрах вводимых частиц. В результате происходит изменение дисперсности нефтяной системы, связанное с перегруппировкой ее структурных компонентов и с образованием новых мицелл или сложных структурных единиц (ССЕ) [20]. При этом изменения в НДС будут в значительной степени зависеть от типа, размера и концентрации вводимых частиц, определяющих сорбционную емкость и селективность последних [12].

Применительно к процессу СДА изменение дисперсности, размеров асфальтеновых агрегатов и энергии межмолекулярного взаимодействия между компонентами НДС может приводить к изменению растворимости последних и, как следствие, выхода образующихся продуктов экстракционного разделения. Известно, что в области низких температур, близких к температуре окружающей среды, растворимость компонентов ТНС в растворителе и выход ДА может увеличиваться с ростом температуры экстракции, что связано с изменением размеров асфальтеновых агрегатов и частиц дисперской фазы. Большие агрегаты, существующие при низких температурах, могут удерживать большие количества ДА, снижая его растворимость в растворителе. Таким образом, в области относительно низких температур растворимость компонентов ДА контролируется размером агрегатов и увеличивается с ростом температуры по мере снижения их размера [21]. Уменьшение выхода ДА в случае проведения процесса в присутствии наночастиц SiO₂, а также его последующее снижение с ростом их концентрации в составе сырья наблюдалось в [13]. Это также можно объяснить удержанием в составе нерастворимой фазы не только асфальтенов, но и других компонентов НДС, преимущественно, смол, происходящим либо за счет непосредственной сорбции на активных центрах наночастиц, либо прочного взаимодействия с крупными асфальтеновыми агрегатами, образующимися посредством многослойной адсорбции на поверхности. Конкуренция со стороны смол за активные адсорбционные центры рассматривается в качестве одного из механизмов влияния на эффективность адсорбции асфальтенов в реальных нефтяных системах [12].

Подобное снижение выхода ДА в присутствии наночастиц оксида железа в составе нефтяного остатка наблюдалось нами в данной работе при проведении

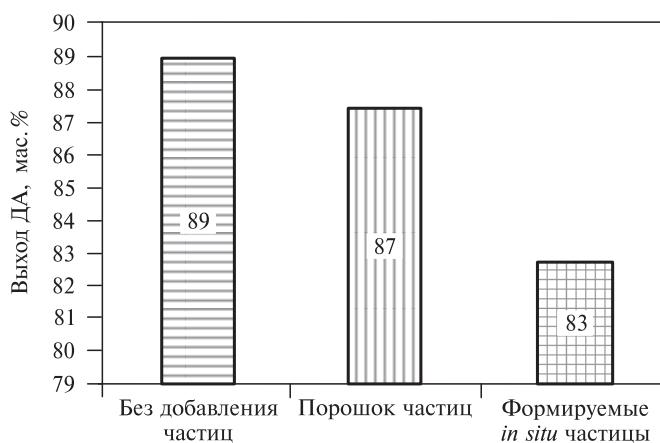


Рисунок. Изменение выхода деасфальтизата при проведении сольвентной деасфальтизации мазута без использования добавок и с добавлением частиц оксида железа(III), вводимых различными методами ($T=170^{\circ}\text{C}$, $P=5$ МПа, $C_{\text{частиц}}=0,5$ мас. %)

процесса субкритической СДА мазута. Причем, если добавление порошка коммерческих частиц приводит к незначительному снижению выхода с 89 до 87 мас. %, то в случае формируемых *in situ* частиц выход Да снижался на 6 % и составлял 83 мас. % (см. рисунок).

Полученные результаты могут косвенно свидетельствовать о высокой адсорбционной емкости формируемых *in situ* частиц, значительно превышающей емкость коммерческих наночастиц, вводимых в сырье в виде порошка. Данное предположение подтверждается исследованиями, показывающими, что полученные *in situ* наночастицы оксида железа(II) даже после удаления физически сорбированных асфальтенов в результате промывки дихлорметаном, обладают крайне высокой емкостью, находящейся на уровне 500 мг/г или 20 мг/м² с учетом удельной площади поверхности используемых частиц [14]. Это значительно превышает значения, характерные для эффективного монослоя асфальтеновыхnanoагрегатов, ограниченные адсорбционной емкостью 3,6 мг/м² в предположении кубической геометрии агрегатов с размером порядка 3 нм [12]. Согласно расчетам на основании полученных экспериментальных данных, в случае ТНС с содержанием С7-асфальтенов 4,4 мас. % и концентрации *in situ* Fe₂O₃-наночастиц 1 мас. % на их поверхности происходит селективная многослойная адсорбция асфальтенов с образованием 26 слоев молекул в предположении их сферической геометрии с диаметром 1,2 нм [14]. Такая высокая емкость в случае *in situ* приготовленных частиц связана с огромной площадью поверхности, доступной для адсорбции. Помимо этого, в отличие от наночастиц порошка частицы, формируемые *in situ* из водорастворимой соли прекурсора, образуются в результате превращения обратной эмульсии, стабилизированной наиболее полярными молекулами асфальтенов, что способствует их селективной сорбции на образующейся гетерогенной поверхности [22].

Несмотря на близкое содержание асфальтенов в исходном сырье и относительно высокую концентрацию частиц, необходимо учитывать, что в отличие от исследований адсорбции, проводимых в [14] при 25 °C, процесс субкритической СДА проводили при относительно высоких температурах в избытке растворителя в системе. Полученные данные по выходу Да могут свидетельствовать о том, что в

Таблица

Показатели качества деасфальтизата и эффективности процесса при проведении сольвентной деасфальтизации мазута без использования добавок и с добавлением наночастиц оксида железа(III), вводимых различными методами ($T = 170^{\circ}\text{C}$, $P = 5 \text{ МПа}$, $C_{\text{частиц}} = 0,5 \text{ мас. \%}$)

Вариант проведения СДА	Деасфальтизат			Степень деметаллизации (V, Ni), мас. %	Степень удаления коксового остатка, мас. %
	остаточное содержание C7-асфальтенов, мас. %	содержание металлов (V, Ni), г/т	коксовый остаток, мас. %		
Без добавок	0,39	142	9,7	60	37
Порошок наночастиц	0,20	133	9,3	63	40
Частицы, формируемые <i>in situ</i>	0,08	113	8,7	70	47

общем случае температура не влияет на наблюдаемые закономерности, обеспечивая эффективную сорбцию в случае формируемых *in situ* частиц, однако в действительности изменяет свойства НДС и оказывает влияние на процессы адсорбции. Причем увеличение температуры может, как негативно влиять на адсорбцию, уменьшая размер асфальтеновых агрегатов и константу равновесия в частых случаях экзотермического эффекта процесса, так и способствовать увеличению скорости и селективности адсорбции асфальтенов [12].

Содержание нежелательных компонентов в ДА и эффективность их удаления в результате проведения процесса без использования добавок и с добавлением наночастиц оксида железа, вводимых различными методами, представлены в таблице.

Как видно из представленных данных, добавление наночастиц оксида железа в состав нефтяного остатка и последующая деасфальтизация полученной дисперсии приводит к снижению остаточного содержания асфальтенов и, как следствие, металлов и коксового остатка в составе ДА, улучшая его качество. При этом если добавление порошка наночастиц способствует снижению содержания C7-асфальтенов в ДА приблизительно в два раза относительно процесса без добавления частиц, то в присутствии *in situ* Fe_2O_3 концентрация асфальтенов уменьшается почти в пять раз с 0,39 до 0,08 мас. %, подтверждая более высокую сорбционную емкость и селективность этих частиц к асфальтенам ТНС. То есть, в данном случае существенно повышается селективность разделения и достигается глубокая деасфальтизация исходного мазута при сохранении высоких выходов ДА, находящихся на уровне выше 80 мас. %. Наблюданное снижение остаточного содержания асфальтенов в результате их сорбции на поверхности синтезированных *in situ* частиц позволяет почти на 30 ppm снизить содержание ванадия и никеля и на 1 мас. % коксуемость ДА, обеспечивая увеличение эффективности удаления металлов и коксового остатка на 10 мас. % (таблица).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния наночастиц оксида железа в составе исходного сырья на эффективность процесса СДА атмосферного остатка с использованием субкритического *n*-пентана показало, что, несмотря на некоторое снижение выхода ДА, присутствие частиц Fe_2O_3 позволяет снизить остаточное содержание асфаль-

тенов и улучшить качество ДА за счет эффекта адсорбции на развитой гетерогенной поверхности. Установлено, что по сравнению с порошком наночастиц магнетита Fe_3O_4 частицы Fe_2O_3 , формируемые *in situ* в составе нефтяного остатка из водного раствора прекурсора в результате термообработки обратной эмульсии, обеспечивают значительное увеличение степени деасфальтизации, снижая содержание C7-асфальтенов в ДА почти в пять раз. Снижение остаточного содержания асфальтенов при использовании синтезированных *in situ* частиц позволило снизить содержание ванадия и никеля на 29 г/т, а коксуемость ДА — на 1 мас. %, обеспечивая увеличение эффективности удаления металлов и коксового остатка на 10 мас. %.

Для более детального изучения эффекта адсорбции, установления механизма и оптимизации совмещенного массообменного процесса разделения ТНС необходимо проведение дальнейших исследований по влиянию параметров, включая температуру процесса в суб- и сверхкритической для растворителя области и концентрацию частиц, с выделением и анализом наночастиц и адсорбированных компонентов НДС после проведения экстракции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18-29-06044 «Физико-химические основы технологии облагораживания тяжелого нефтяного сырья методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием наноразмерных сорбционных материалов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohr S.H., Evans G.M. // Energy Policy. 2010. Vol. 38. No 1. P. 265.
2. Kohli K., Prajapati R., Maity S.K., Sau M., Garg M.O. // Fuel. 2016. Vol. 175. P. 264.
3. Iqbal R., Khan A., Eng O., Floyd R. // Petroleum technology quarterly. 2008. Q2. P. 1.
4. Zhao S., Xu C., Sun X.W., Chung K.H., Xiang Y. // Oil & Gas J. 2010. Vol. 108. No 12. P. 52.
5. Baek H., Kim C.H., Kim S.H., Kim Y., Hong S.S. // Energy Engg. J. 1993. Vol. 2. No 1. P. 68.
6. Honjo I., Ohta K., Kamiya K., Kubo J., Sakai K. // Sekiyu Gakkaishi. 1989. Vol. 32. No 4. P. 199.
7. Al-Sabawi M., Seth D., de Brujin T. // Fuel Processing Technology. 2011. Vol. 92. P. 1929.
8. Пат. США № 6245222 B1. 2001.
9. Пат. США № 7566394 B2. 2009.
10. Hashemi R., Nassar N.N., Almao P.P. // Applied Energy. 2014. Vol. 133. P. 374.
11. Zhang S., Liu D., Deng W., Que G. // Energy & Fuels. 2007. Vol. 21. No 6. P. 3057.
12. Adams J.J. // Energy Fuels. 2014. Vol. 28. P. 2831.
13. Guzman J.D., Franco C.A., Cortés F.B. // J. of Nanomaterials. 2017. Vol. 2017. P. 1.
14. Abu Tarboush B.J., Husein M.M. // Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 133. P. 120.
15. Nassar N.N., Hassan A., Carbognani L., Lopez-Linares F., Pereira-Almao P. // Fuel. 2012. Vol. 95. P. 257.
16. Hosseinpour N., Mortazavi Y., Bahramian A., Khodatars L., Khodadadi A.A. // Applied Catalysis A: General. 2014. Vol. 477. P. 159.
17. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J. // Fuel. 2015. Vol. 159. P. 538.
18. Zhao S., Wang R., Lin S. // Petroleum Science & Technology. 2006. Vol. 24. P. 297.
19. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А. // XTTM. 2019. № 6. С. 32.
20. Antoshkin A.S., Zhumasheva K.S., Bam V.Ya. // Chem. Technol. Fuels Oils. 1990. Vol. 26. P. 19.
21. Sattarin M., Modarresi H., Talachi H., Teymori M. // Petroleum & Coal. 2006. Vol. 48. No 3. P. 14.
22. Khadzhiev S.N., Kadiev K.M., Yampolskaya G.P., Kadieva M.Kh. // Adv. in Colloid and Interface Science. 2013. Vol. 197—198. P. 132.

EFFECT OF IRON OXIDE NANOPARTICLES ON THE EFFICIENCY OF SOLVENT DEASPHALTING USING SUBCRITICAL PENTANE

R.N. Magomedov, A.V. Pripakhaylo, T.A. Maryutina

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

The effect of the addition of iron oxide nanoparticles on the efficiency of asphaltenes removal during subcritical pentane deasphalting of the atmospheric residue from heavy oil has been studied. It was found that nanoparticles formed *in situ* from a precursor solution, despite a slight decrease in the deasphalted oil (DAO) yield, provide a significant decrease in the asphaltene content in DAO as well as increasing metal and coke residue efficiency compared to particles introduced into the oil residue in the form of a powder.

К e y w o r d s: supercritical fluids, solvent deasphalting, nanoparticles, heavy petroleum feedstock, pentane, iron oxide.
