

УДК 547.979.733

Содержание и соотношение ванадия и никеля в смолах тяжелых нефтей*

АБИЛОВА Г.Р., аспирант

СИНЯШИН К.О., помощник директора

ТАЗЕЕВА Э.Г., м.н.с.

БОРИСОВА Ю.Ю., к.х.н., н.с.

МИЛОРДОВ Д.В., к.х.н., м.н.с.

ЯКУБОВА С.Г., к.х.н., н.с.

ЯКУБОВ М.Р., к.х.н., доцент, заместитель директора по научной работе

ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

Казанского научного центра РАН (ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН) (Россия, Республика Татарстан, 420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8).

E-mail: abiliti7@yandex.ru; E-mail: yakubov@iopc.ru

Исследованы смолы тяжелых нефтей различных месторождений, где суммарное содержание ванадия и никеля меняется от 0,0049 до 0,1795% масс. Увеличение содержания ванадия и никеля в тяжелых нефтях сопровождается повышением концентрации соответствующего металла в смолах. В смолах тяжелых нефтей содержание ванадия варьирует в диапазоне 0,003–0,14% масс., а содержание никеля 0,0011–0,0143% масс. соответственно. Показано, что в тяжелых нефтях с увеличением содержания ванадия в смолах наблюдается уменьшение соотношения асфальтены/смолы. Полученные результаты по содержанию ванадия и никеля в смолах позволяют прогнозировать распределение данных металлов в составе продуктов вторичных процессов нефтепереработки применительно к тяжелым нефтям различного состава.

Ключевые слова: тяжелая нефть, смолы, ванадий, никель.

ние Каражанбас). В настоящее время месторождения Каражанбас и Ашальчинское разрабатываются с применением технологии паротеплового воздействия. Образец ТН Мордово-Кармальского месторождения получен в 2010 году, поскольку в это время разработка осуществлялась с использованием внутрипластового горения, но с 2011 года этот объект законсервирован. Ярегское месторождение разрабатывается термощахтным методом. Образцы ТН Екатериновского и Горского месторождений получены из разведочных скважин. Остальные месторождения разрабатываются традиционными скважинными методами. Содержание смол исследованных ТН во всех случаях превышает содержание асфальтенов (табл. 1).

Определение компонентного состава нефтей и выделение асфальтенов проводилось по общепринятой

Введение

Особенностью тяжелых нефтей (ТН) является повышенное содержание ванадия и никеля, которое в сумме может достигать 0,1% масс., что существенно ограничивает применимость каталитических процессов нефтепереработки [1, 2] для подобного сырья. Также ванадий и никель оказывают значительное влияние на термкрекинг и гидродеметаллирование тяжелых нефтяных остатков [3, 4]. Ванадий в виде катиона ванадила VO^{2+} и никель в виде катиона Ni^{2+} координированы преимущественно с порфиринами и их тетрапиррольными аналогами, которые сосредоточены в асфальтенах и смолах [5–8].

Первичное удаление металлов из нефтяного сырья может осуществляться посредством деасфальтизации, и в асфальтеновом концентрате остается основная масса ванадия и никеля [9].

Несмотря на наличие выполненных ранее исследовательских работ, в настоящее время данные по содержанию ванадия, никеля и соответствующих металлокомплексов в смолах ТН имеют разрозненный и несистемный характер. Поэтому представляется важным выявление особенностей концентрирования ванадия и никеля в смолах ТН различного состава.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны ТН месторождений Татарстана, Самарской области, Коми (Ярегское месторождение) и Казахстана (месторожде-

Таблица 1

Плотность и компонентный состав тяжелых нефтей

Месторождение	Плотность, г/см ³	Содержание, % масс.			
		фракции н.к.–200°С	масла	смолы	асфальтены
Аделяковское	0,9355	6,7	63,0	21,9	8,4
Ашальчинское	0,9725	2,5	55,4	36,6	5,5
Горское	0,9920	1,3	42,8	34,7	21,2
Екатериновское	0,9715	3,1	48,8	35,0	13,1
Зюзеевское	0,9216	8,3	55,7	29,1	6,9
Калмаюрское	0,9531	6,1	39,7	37,2	20,0
Каражанбас	0,9787	2,3	67,0	21,3	9,4
Майоровское	0,9319	6,2	55,5	28,9	9,4
Мордово-Кармальское	0,9616	7,7	53,9	32,5	5,9
Сморозинское	0,9523	7,7	44,2	29,7	18,4
Юганское	0,9216	7,7	53,8	33,2	5,3
Ярегское	0,9206	5,1	53,9	37,5	3,5

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-00139).

методике [10]. Предварительно нефти обезвоживались центрифугированием и затем разгонялись с отбором фракции, выкипающей до 200°C. Для выделения асфальтенов остаток >200°C разбавляли 40-кратным по объему количеством гексана с последующим доотмывом от соэкстрагированных мальтенов в аппарате Сокслета до полного обесцвечивания вытекающего растворителя. Далее асфальтены вымывались бензолом и после отгонки растворителя доводились до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80°C. Углеводороды (масла) из деасфальтизата выделялись колоночной хроматографией с использованием в качестве неподвижной фазы силикагеля марки АСКГ и гексана в качестве элюента. После десорбции масел приступали к выделению смол смесью толуол/изопропанол в соотношении 50:50. Далее растворитель отгонялся, и смолы высушивались при температуре 80°C до постоянной массы.

Концентрацию ванадия и никеля в нефтях и смолах определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре ААС-1N.

Результаты и их обсуждение

В исследованных ТН содержание смол варьирует в интервале 21,3–37,5% мас. (табл. 1). Содержание ванадия в нефтях имеет широкий диапазон величин 0,004–0,165% масс. (40–1650 г/т) и аналогично для никеля – 0,0009–0,0145% масс. (9–145 г/т). Соотношение V/Ni в нефтях меняется в пределах 4,4–13,8. С увеличением содержания ванадия содержание никеля также пропорционально увеличивается (рис. 1, 2).

Анализ влияния содержания смол на изменение содержания ванадия и никеля в исследованных нефтях не обнаруживает четко выраженных корреляций. Однако с ростом содержания ванадия и никеля в нефтях содержание данных металлов в смолах также пропорционально увеличивается (рис. 3, 4).

Практически для всех смол исследованных ТН содержание ванадия существенно выше содержания никеля, что в целом соответствует величине данного показателя для исходных нефтей (рис. 5).

Соотношение V/Ni в нефтях варьирует в пределах 4,4–13,8, при этом в соответствующих им смолах величины V/Ni составляют 2,7–12,6.

Рис. 1

Изменение содержания ванадия и никеля в тяжелых нефтях

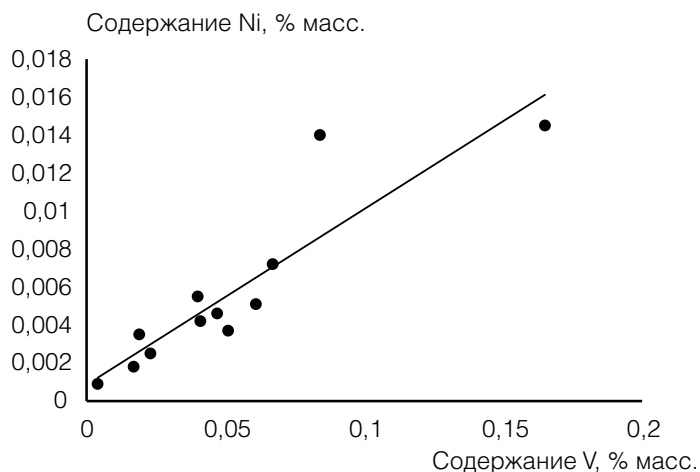


Рис. 2

Изменение содержания ванадия и никеля в смолах тяжелых нефтей

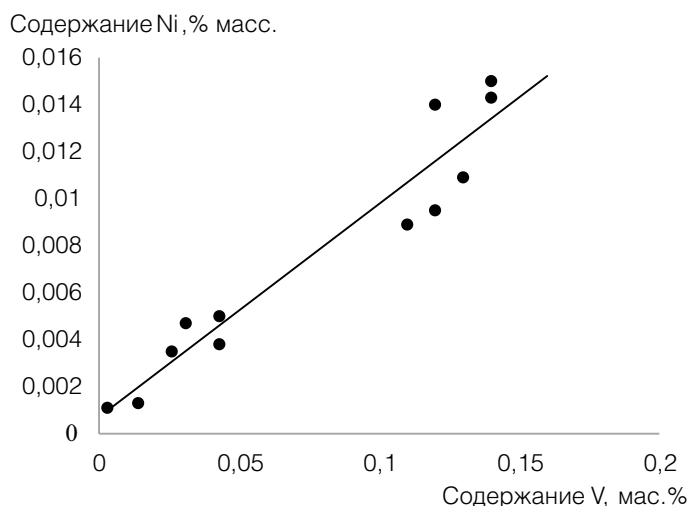


Рис. 3

Изменение содержания ванадия в смолах в зависимости от содержания ванадия в тяжелых нефтях

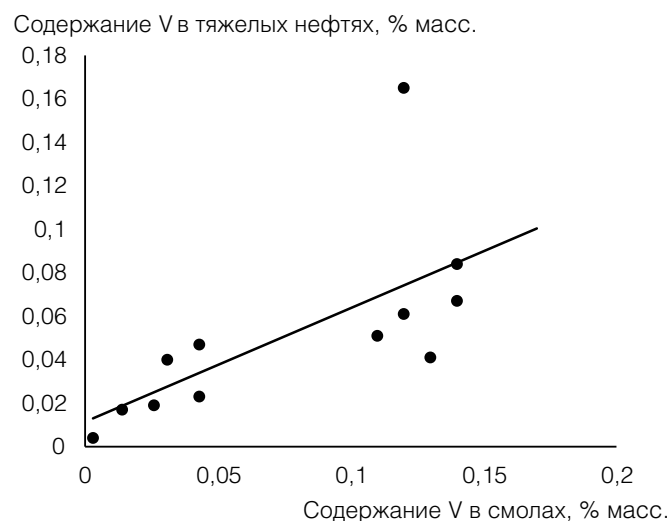


Рис. 4

Изменение содержания никеля в смолах в зависимости от содержания никеля в тяжелых нефтях

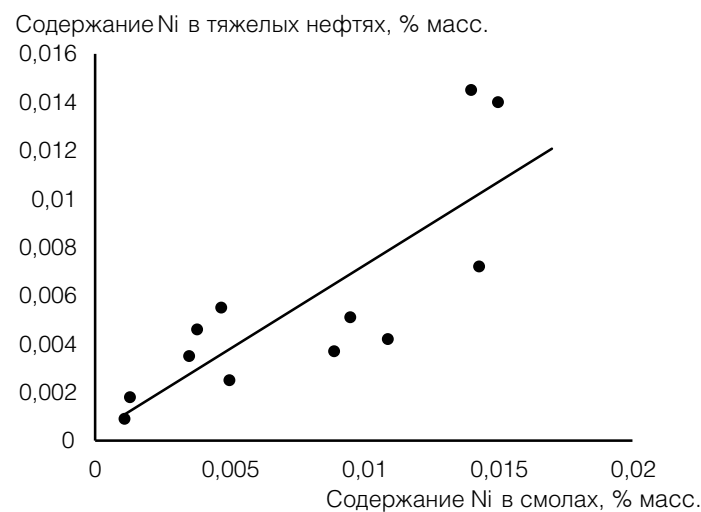


Рис. 5

Изменение соотношения V/Ni в смолах в зависимости от соотношения V/Ni в тяжелых нефтях

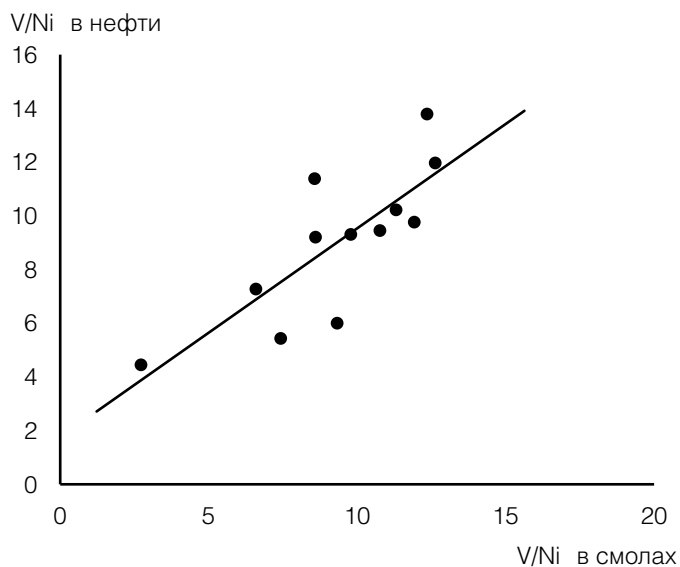


Рис. 6

Изменение соотношения асфальтены/смола в зависимости от содержания ванадия в смолах тяжелых нефтей

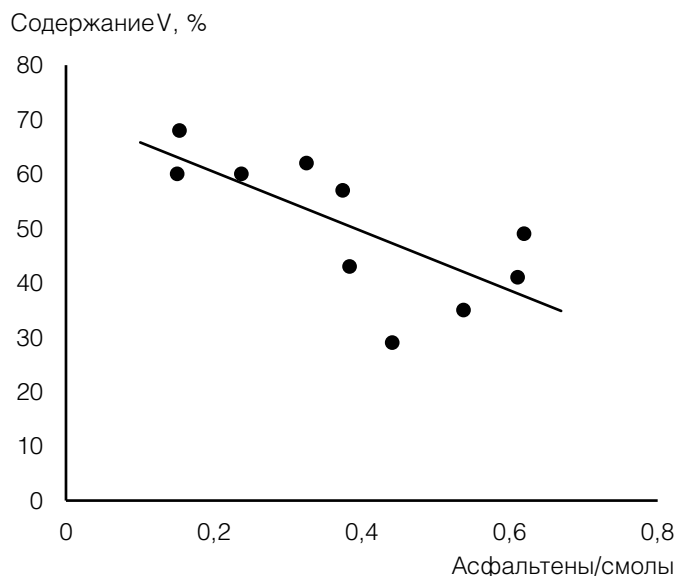


Таблица 2

Доля ванадия и никеля в смолах и соотношение асфальтены/смола для исследованных ТН

Месторождение	Доля в смолах, %		Асфальтены/смола
	V	Ni	
Аделяковское	43	42	0,38
Ашальчинское	60	30	0,15
Горское	41	29	0,61
Екатериновское	57	57	0,37
Зюзеевское	60	58	0,24
Калмаюрское	35	36	0,54
Каражанбас	29	22	0,44
Майоровское	62	29	0,33
Мордово-Кармальское	26	23	0,18
Смординское	49	32	0,62
Юганское	68	60	0,16
Ярегское	34	45	0,09

Выявленные зависимости также можно объяснить из сопоставительного анализа величин содержания ванадия и никеля в смолах от общего содержания данных металлов в ТН (табл. 2).

В большинстве ТН доля ванадия в смолах от общего содержания в нефти превышает 40%, максимальное концентрирование ванадия приходится на смолы ТН Юганского месторождения – 68%. Концентрирование никеля

в смолах наблюдается в меньшей степени. Для большинства исследуемых объектов содержание никеля составляет менее 40%.

В исследованных ТН с увеличением содержания ванадия в смолах наблюдается уменьшение соотношения асфальтены/смола (рис. 6).

Так, ТН Ашальчинского и Каражанбасского месторождений, разрабатываемых с применением технологии паротеплового воздействия, отличаются по содержанию ванадия в смолах в два раза, и для ТН Ашальчинского месторождения наблюдается меньшее соотношение асфальтены/смола.

Таким образом, в смолах исследованных ТН ванадий концентрируется в большей степени, чем никель. Полученные результаты по содержанию ванадия и никеля в смолах позволяют прогнозировать распределение данных металлов в составе продуктов вторичных процессов нефтепереработки применительно к ТН различного состава.

Заключение

В результате проведенного исследования можно сделать ряд основных выводов об особенностях содержания и концентрирования ванадия и никеля в смолах ТН:

- с ростом содержания ванадия и никеля в ТН наблюдается прямопропорциональное увеличение данных металлов в смолах;
- соотношение V/Ni в смолах изменяется в пределах 6,6–12,6 и в целом соответствует величине данного показателя для исходных ТН;
- в смолах ТН ванадий концентрируется в большей степени, чем никель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dechaine, G. Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal / G. Dechaine, M. Gray // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 2795–2808.
2. Ахметов А.Ф. К вопросу изучения металлопорфиринов в нефтях / А.Ф. Ахметов, Ю.В. Красильникова, О.В. Органюк // *Нефтегазовое дело*. 2012. № 5. С. 336–344.
3. Liu, H. The distribution of Ni and V in resin and asphaltene subfractions and its variation during thermal processes / H. Liu, Z. Wang, A. Guo, C. Lin, K. Chen // *Petroleum Science and Technology*. 2015. V.33. № 2. P.203–210.
4. Liu T. Distribution of vanadium compounds in petroleum vacuum residuum and their transformations in hydrodemetallization / Liu T., Lu J., Zhao X., Zhou Y., Wei Q., Xu Ch., Zhang Y., Ding S., Zhang T., Tao X., Ju L., Shi Q. // *Energy & Fuels*. 2015. V. 29. № 4. P. 2089–2096.
5. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука. 2012. 222 с.
6. Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф. и др. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука. 1984. 448 с.
7. Антипенко В.Р. // *Нефтехимия*. 1999. Т. 39. № 6. С. 403–413.
8. Галимов Р.А. Закономерности распределения V и Ni и их порфириновых комплексов в нефтяных компонентах / Р.А. Галимов, Л.Б. Кривоножкина, В.В. Абушаева, Г.В. Романов // *Нефтехимия*. 1990. Т. 30. № 2. С. 170–174.
9. Мустафина, Э.А. Металлосоединения нефтей, их практические свойства и возможности выделения из нефтей и нефтяных вод / Э.А. Мустафина, О.Ю. Полетаева, Л.З. Рольник, Э.М. Мовсумзаде, Н.Л. Егуткин // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2016. № 5. С. 16–18.
10. Современные методы исследования: справ. метод. пособие / под ред. А.И. Богомоллова. Л.: Недра, 1984. 429 с.

CONCENTRATIONS OF VANADIUM AND NICKEL AND THEIR RATIO IN HEAVY OIL RESINS

ABILOVA G.R., Postgraduate Student

SINYASHIN K.O., Assistant Director

TAZEEVA E.G., Junior Researcher

BORISOVA YU.YU., Cand. Sci. (Chem.), Researcher

MILORDOV D.V., Cand. Sci. (Chem.), Junior Researcher

YAKUBOVA S.G., Cand. Sci. (Chem.), Researcher

YAKUBOV M.R., Cand. Sci. (Chem.), Assoc. Prof., Deputy Director for Research

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences (8, Arbuzov St., 420088, Kazan, Russia).

E-mail: abiliti7@yandex.ru; E-mail: yakubov@iopc.ru.

ABSTRACT

The resins of heavy oils from different oilfields, in which the total content of vanadium and nickel range from 0.0049 to 0.1795 wt %, have been studied. As the vanadium and nickel content in heavy oils increases, the concentration of these metals in the resins increases too. In the resins of heavy oils the vanadium content varies in the range of 0.003–0.14 wt %, while the nickel content lies in the range of 0.0011–0.0143 wt%. It has been shown that when vanadium content in the resins of heavy oil is increased the asphaltenes/resins ratio tends to decrease. The results obtained for vanadium and nickel content in the resins should allow to predict the distribution of these metals in products of secondary oil refining processes applied to heavy oils of various compositions.

Keywords: heavy oil, resins, vanadium, nickel.

REFERENCES

1. Dechaine G., Gray M. Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal. *Energy & Fuels*, 2010, vol. 24, pp. 2795–2808.
2. Akhmetov A.F., Krasil'nikova Yu.V., Organyuk O.V. To a question of studying metalloporphyrin in crude oils. *Neftgazovoe delo*, 2012, no. 5, pp. 336–344 (In Russian).
3. Liu H., Wang Z., Guo A., Lin C., Chen K. The distribution of Ni and V in resin and asphaltene subfractions and its variation during thermal processes. *Petroleum Science and Technology*, 2015, vol. 33, no. 2, pp. 203–210.
4. Liu T., Lu J., Zhao X., Zhou Y., Wei Q., Xu Ch., Zhang Y., Ding S., Zhang T., Tao X., Ju L., Shi Q. Distribution of vanadium compounds in petroleum vacuum residuum and their transformations in hydrodemetallization. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 29, no. 4, pp. 2089–2096.
5. Khadzhiev S.N., Shpirt M.Ya. Mikroelementy v neft'yakh i produktakh ikh pererabotki [Trace elements in the oils and products of their processing]. Moscow, Nauka Publ., 2012. 222 p.
6. Nadirov N.K., Kotova A.V., Kam'yanov V.F. Novye nefti Kazakhstana i ikh ispol'zovanie: Metally v neft'yakh [New Kazakh oil and their use: Metals in oils]. Alma-Ata, Nauka Publ., 1984. 448p.
7. Antipenko V.R. *Neftekhimiya*, 1999. vol. 39, no. 6, pp. 403–413 (In Russian).
8. Galimov P.A., Krivonozhkina L.B., Abushaeva B.B., Romanov G.V. Galimov, P.A. Regularities in the distribution of V and Ni and their porphyrin complexes in oil components. *Neftekhimiya*, 1990, vol. 30, no. 2, pp. 170–174 (In Russian).
9. Mustafina E.A., Poletaeva O.Yu., Rol'nik L.Z., Movsumzade E.M., Egutkin N.L. Oil metal compounds, their practical properties and possibilities allocation from crude oil and crude oil water. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2016, no. 5, pp. 16–18 (In Russian).
10. Bogomolova A.I. *Sovremennyye metody issledovaniya* [Modern research methods]. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 429 p.