



## СТАТЬИ И КОММЕНТАРИИ.

Тематическое приложение

март 2021

*Перед Вами очередной выпуск тематического приложения к Бюллетеню Экспертно-аналитического центра Союза Нефтегазопромышленников России.*

*Деметаллизация – физико-химический процесс извлечения металлов переменной валентности из высоковязкой нефти, который предназначен для ее облагораживания с целью повышения стоимости и подготовки к экспорту или дальнейшей переработке. В статье описан предполагаемый метод очистки и представлена блок-схема данного процесса.*

Материал опубликован в журналах «Бурение и нефть» №3, 2021;  
«Мир нефтепродуктов» №6, 2020

### Деметаллизация нефти и ее фракций

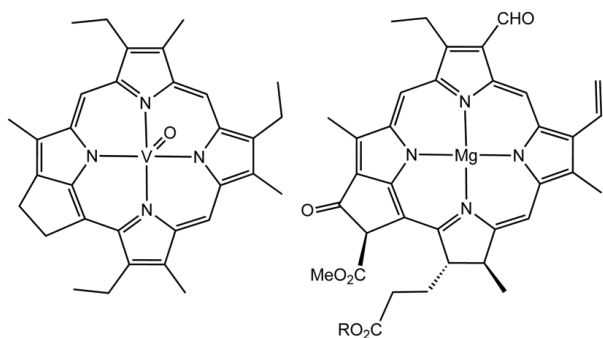


Рисунок 1 – Порфириновые комплексы никеля и ванадия.

#### Авторы:

Ерохин В.В.<sup>1</sup>, проф., д-р ф.-м. наук;

Сухоруков Г.Б.<sup>2</sup>, проф.;

Алиева Л.А.<sup>3</sup>, ст. аналитик;

Викторова Н.В.<sup>3</sup>, ст. советник,

Котикова Е.Д.<sup>3</sup>, аналитик

(<sup>1</sup>Институт материалов для электроники и магнетизма, г. Парма, Италия;

<sup>2</sup>Лондонский университет Королевы Марии, г. Лондон; <sup>3</sup>Межотраслевой экспертно-аналитический центр СНГПР, г.

Москва)

**Ключевые слова:** нефть, деметаллизация, гипергенез, металлорганика, порфириновые и тетрапиррольные комплексы, ванадий, никель, гидрооблагораживание, экстракция, адсорбция, УМК.

#### Введение

Так как нефть по-прежнему является одним из основных источников топлива и сырья для нефтехимии, объемы добычи которого колоссальны, то актуальность проблем, связанных с её очисткой, переработкой и транспортом не вызывает сомнений. На сегодняшний день характерной особенностью современной нефтедобычи является



увеличение в мировой структуре сырьевых ресурсов доли трудноизвлекаемых запасов (ТРИЗ), к которым относится тяжёлая нефть с вязкостью 30 мПа\*с и выше. Запасы таких видов нефти составляют не менее 1 трлн. тонн, а количество их в России, занимает третье место в мире после Канады и Венесуэлы [1]. Подобное тяжелое нефтяное сырьё (ТНС), становится востребованным в экономике РФ, так как наблюдается:

- **Растущее потребление нефти и нефтепродуктов;**
- **Истощение ранее разведанных запасов;**
- **Стремление экспортировать высокие сорта нефти.**

Исходя из этого, для увеличения эффективной добычи и переработки ТНС, необходимо создание новых технологических решений или усовершенствование прежних подходов.

### **Формирование ТНС.**

В процессе геологической эволюции сформированные нефтяные месторождения могут подвергаться воздействию температуры, изменению давления и состава пластовых вод, а также различным окислительным процессам, результатом которых является изменение углеводородного состава нефти, её осернение, утяжеление, обогащение гетероатомными ВМС и нафтено-ароматическими углеводородами. Помимо этого, происходит образование дополнительных количеств асфальтенов и смол, которые способны поглощать металлы, из пластовых вод. Обогащение нефти ванадием имеет многократно-повторяющийся характер, в длительном процессе формирования залежей в результате активного гипергенеза.

При контакте инфильтрационных ванадийсодержащих вод с углеводородами, часть растворенного в воде ванадия поглощается высокомолекулярными компонентами нефти. После чего происходит интенсификация окислительных процессов, которые ведут за собой образование дополнительного количества асфальтенов и смол, которые в свою очередь способны поглощать комплексы ванадия как было озвучено выше [2]. Помимо этого, высокое содержание ванадия может быть вызвано внутрипластовой деасфальтизацией, которая происходит в результате поступления в нефть легких алканов. Следовательно, различие состава тяжелой нефти (ТН) с повышенным содержанием ванадия обусловлено влиянием нескольких природных процессов и термобарических параметров [3].

### **ТНС – как источник получения металлов.**

Присутствие металлических соединений в нефти и пластовых водах было открыто в 80-х годах 19-го века. На сегодняшний день идентифицировано около 30-ти элементов, представляющие собой асфальтены, различные смолистые вещества, галогениды, а также порфириновые и тетрапиррольные комплексные соединения с атомной единицей массы более 50 [4, 5].

В золе нефти были найдены Zn, Co, Fe, Cr, Mo, V, Ni, Hg, Cu и другие металлы, попавшие в нефть в далеком геологическом прошлом. Наиболее распространенными являются соединения ванадия и никеля, концентрация которых в тяжелых сортах нефти достаточно высока для их целесообразного извлечения [6].

Очевидно, что присутствие металлоорганики в нефти влекут за собой определенные последствия, как отрицательные, так и положительные.

### **Отрицательные последствия:**

1. Понижение качества нефтепродуктов;
2. Понижение рабочих характеристик катализаторов, вплоть до их дезактивации;
3. Коррозия оборудования на всех этапах переработки и последующего использования



нефтепродуктов. Причиной этому служат образующиеся в результате сжигания неорганические соединения V (ванадаты натрия). Именно они являются одной из главных причин коррозии высокотемпературных поверхностей.

4. Серьезный экологический ущерб при использовании нефтепродуктов с высоким содержанием металлорганики, т.е. при их сжигании в атмосферу выбрасываются токсичные соединения металлов и рассеиваются по большой территории [7].

**Положительные последствия:**

Нефть, а в особенности ее тяжелые сорта, являются дополнительным, альтернативным источником добычи редких металлов имеющих промышленное значение. Их концентрация может превышать в десятки и более раз их же количества в самых богатых рудах.

В практике многих зарубежных стран, добыча ванадия из нефти является крупномасштабным источником его промышленного получения, сравнимого по объемам с производством из рудного сырья [8].

Таким образом, меры, которые следует предпринять для извлечения металлов из сырья в связи с их отрицательным действием, могут быть частично или полностью окуплены благодаря использованию извлеченных компонентов.

**Запасы ТНС**

Объем запасов тяжелых углеводородов в России оценивается примерно в 7 миллиардов тонн. Бесспорным лидером является Волго-Уральский регион, в котором, к настоящему времени разрабатываются месторождения тяжелой нефти с общим объемом около 5 млн. тонн в год с содержанием ванадия и никеля порядка 0,03% по массе. Это позволяет нам рассматривать данное месторождение как сырьевой источник выше.

Помимо этого, тяжелая нефть также скрыта в недрах Западной Сибири, Татарстана, Пермского края, Башкирии и на территории Краснодарского края и Сахалина и др [9].



Рисунок 2 – Условное распределение ТН на территории РФ

Таблица №1

**Содержание ванадия в различном сырье**

Промышленно осваиваемые руды	500-1000 г/т
Высоковязкие нефти и природные битумы	700-1000 г/т
Обычные нефти	>100 г/т



### **Существующие технологии очистки нефти.**

Поскольку объемы запасов ТНС колоссальны, во многих промышленно-развитых странах мира тяжелая нефть рассматривается в качестве основной базы развития нефтедобычи на ближайшие годы. Однако освоение месторождений и переработка нефти сдерживаются основным фактором – отсутствием эффективных технологий, позволяющих вести рентабельное извлечение углеводородов и получать высококачественные и конкурентоспособные продукты.

С точки зрения механизма процесса существующие методы очистки углеводородного сырья можно разделить на две группы: неdestructивное выделение в отдельную фазу компонентов, содержащих основную часть тех или иных микроэлементов (экстракционные и адсорбционные методы); деструкция этих компонентов с помощью химических или термических факторов (гидрогенизационные, термические, химические методы).

Наибольший объем перерабатываемого нефтяного сырья облагораживается технологиями, в основе которых лежит деструктивный метод. Причиной этому служат их производительность и эффективность. Данные процессы относятся к зоне переработки нефти и подразумевают использование жестких условий (высокие температуры), в которых исходная смесь углеводородов перестает быть нефтью и делится на фракции. В результате такого подхода большая часть металлов концентрируется в остаточных фракциях – асфальте или коксе. Упомянутая группа гидрогенизационных и термических процессов хорошо известна, изучена и применима по всему миру, но у подобных технологий есть существенные недостатки, а в частности:

- капиталоемкость;
- энергоемкость;
- жесткость условий;
- производственная негибкость процесса.

К менее распространенным деструктивным методам, применимым к первичной очистке нефти, относится кислотный. Его суть заключается в воздействии на систему углеводородов органических и неорганических кислот [10]. Исходя из научных источников установлено, что наилучшие результаты достигаются при использовании в качестве деметаллизирующего агента серной кислоты, так как, по мнению авторов в работе [11], она является наиболее мягким из известных деметаллизирующих реагентов.

Механизм метода заключается в переводе порфиринов в кислотную фазу. Процесс проходит в мягких условиях при температуре порядка 15 °С. Главными недостатками метода являются:

- деструкция извлекаемых соединений под воздействием кислот;
- невозможность количественной идентификации отдельных комплексов;
- повышение pH нефти.

Помимо этого, применение кислот подразумевает под собой более дорогостоящее оборудование и его регулярную замену, так как используемые вещества представляют собой агрессивные жидкости.

В табл. 2 рассмотрены методы, применимые к первичной очистке нефти, способные очищать сырье, не нарушая целостность структуры извлекаемых соединений и не изменяя при этом исходный состав самого сырья.

Неdestructивные методы, применяемые для очистки нефти в зоне первичных процессов переработки, имеют ряд положительных следствий и преимуществ:

- повышение качества именно нефти и соответственно ее стоимости при экспорте;



- минимизирование проблем при транспортировке;
- уменьшение негативного воздействия примесей на оборудование НПЗ;
- уменьшение количества операций при нефтепереработке и уменьшение всех видов затрат на переработку (капитальных, энергозатрат, и др.);
  - уменьшение экологической нагрузки;
  - селективное использование извлекаемых примесей.

В связи с этими преимуществами, а также недостаточными на сегодняшний день аппаратными мощностями существующих технологий и их ограниченной гибкостью, процессы, принадлежащие первичной очистке нефти, нуждаются в глобальной модернизации.

Таблица №2

**Недеструктивные методы деметаллизации нефти.**

Метод	Достоинства	Недостатки
<p><b>1. Комплексообразование с галогенидами металлов.</b></p> <p>Суть метода заключается в образовании нерастворимых молекулярных комплексов с применяемыми галогенидами, с последующей регенерацией порфиринов.</p>	<p>-Глубокая очистка сырья.</p>	<p>-Многостадийность;</p> <p>-Применение дополнительных химических реагентов;</p> <p>-Утилизация и дальнейшая очистка.</p>
<p><b>2. Экстракция.</b></p> <p>Суть метода заключается в поглощении целевых веществ экстрактом (растворителем), с дальнейшей его очисткой.</p>	<p>-Мягкие условия проведения.</p>	<p>- Высокие требования к применяемому растворителю;</p> <p>- Использование больших количеств дорогостоящих растворителей.</p>
<p><b>3. Адсорбция.</b></p> <p>Суть метода заключается в поглощении целевых веществ из газа или жидкости, поверхностным слоем твердого тела.</p>	<p>-Глубокая очистка сырья;</p> <p>-Экологичность;</p> <p>-Экономичность;</p> <p>-Мягкие условия процесса.</p>	<p>- Извлечение и регенерация адсорбента;</p> <p>- Периодичность процесса.</p>

**Предлагаемая инновационная технология управляемой адсорбции с использованием технологии УМК**

Опираясь на научный принцип, разработанный профессором Ерохиным В.В. и профессором Сухоруковым Г.Б., получивший в результате трансфера технологий в промышленные процессы нефтегаза, химии и нефтегазохимии название «Умные микроконтейнеры» (УМК), а также на объемный анализ литературы и патентных исследований, группа авторов при поддержке Межотраслевого экспертно-аналитического центра Союза нефтегазопромышленников России (МЭАЦ СНГПР) с привлечением академической и университетской науки продвигает инновационную технологию глубокой

очистки нефти от металлоорганических (а также и сероорганических) соединений, которая основана на управляемой адсорбции. Данная технология позволит очищать сырую нефть (а также и любые жидкие нефтепродукты) до остаточных значений содержания металлоорганических соединений с высокой эффективностью и производительностью за счет следующих факторов:

- Достижения практически постоянной температуры в реакционной среде, а в следствии устранение локальных зон перегрева и чрезмерного закоксовывания адсорбента;
- Высокого сродства смолисто-асфальтеновых веществ к используемым адсорбентам, а следовательно - высокая селективность процесса;
- Минимизирование эффекта «пробег катализатора», за счет организации непрерывного процесса ввода и вывода адсорбента;
- Принципиальное повышение эффективности и интенсификации процесса за счет управляемости;
- Дешевизны используемых компонентов и сравнительно низких операционных и капитальных затрат.

Процесс адсорбционно-контактной очистки тяжелой нефти предназначен для облагораживания нефти с целью повышения ее стоимости и подготовки к экспорту или дальнейшей переработке.

Существенным преимуществом процесса является то, что его схема и аппаратное оформление аналогичны детально разработанному процессу адсорбции и является его модернизированным аналогом.

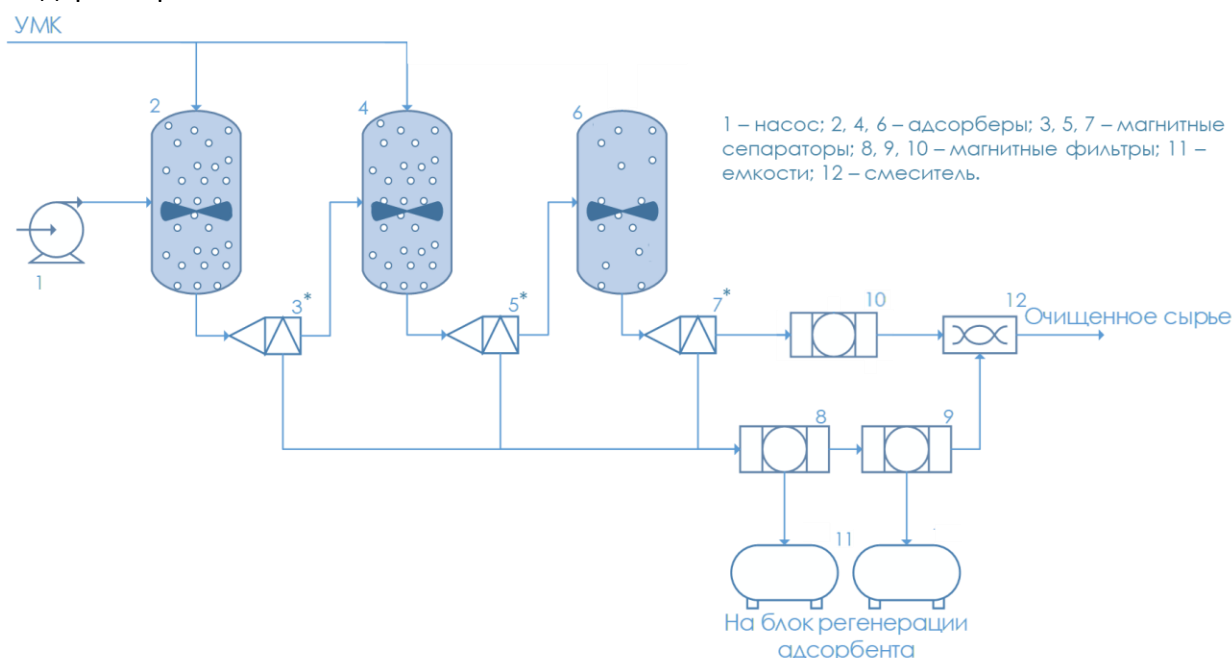


Рисунок 3 – Блок-схема деметаллизации с использованием технологии УМК.

Продукты реакции отделяются от отработанного адсорбента в сепараторе грубой очистки, в нашем случае это магнитные сепараторы. Они представляют собой конструкцию типа труба в трубе (3, 5, 7), механизм действия которой заключается в разделении сырьевого потока от частиц УМК используя магнитное излучение, воздействующее на встроенные изначально ферромагнитные единицы. Тем самым концентрация УМК будет повышаться у пристенного пограничного слоя и выводится из системы (рис. 4).

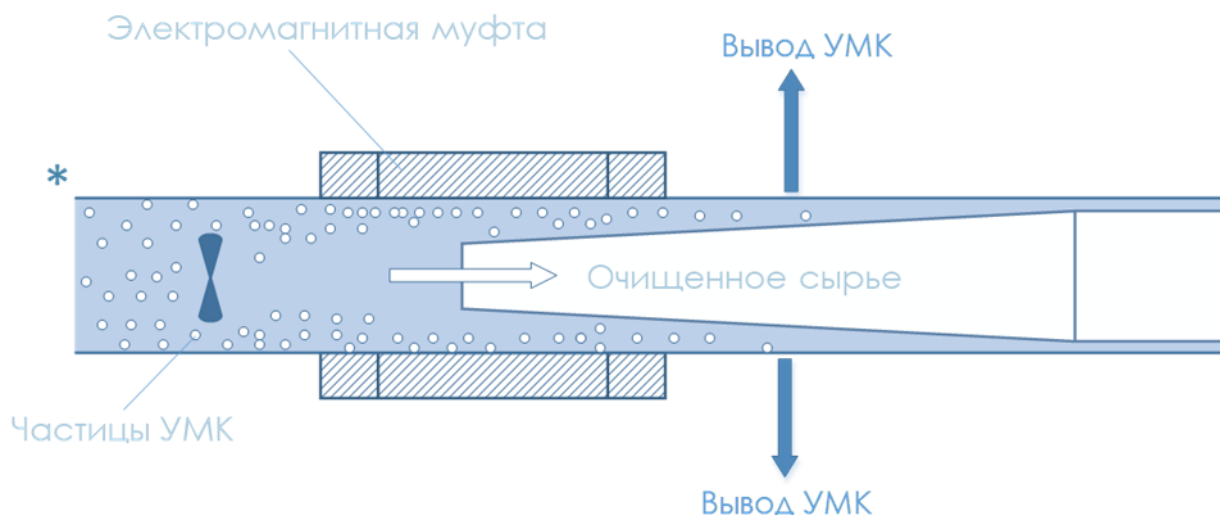


Рисунок 4 – Блок-схема магнитного сепаратора.

Частицы, которые унесло в потоке с очищенным сырьем будут улавливаться в дополнительных магнитных фильтрах (8, 9, 10), после чего поток поступает на узел смешения и подготовки к транспорту.

Отработанный адсорбент отправляется в зону регенерации и извлечения целевых компонентов, которое может происходить различными способами:

- Измельчение сырья в присутствии соли щелочного металла;
- Окислительный обжиг;
- Выщелачивание водой при нагревании и последовательное выделение соединений ванадия и никеля;
- Экстракция.

Задача исследования - это поиск оптимального решения, применимого для текущего направления и разработка на его основе технологических схем комплексного, экономически эффективного освоения извлечения и дальнейшего внедрения этих схем в производственную практику.

#### Заключение.

Проблема деметаллизации является достаточно сложной и требует комплексного подхода к ее решению усилиями химиков-аналитиков, специалистов по органической и неорганической химии, инженеров, нефтяников, специалистов по трубопроводному транспорту и других.

МЭАЦ СНГПР на базе РХТУ им Д.И. Менделеева осуществляет исследования и разработку технологии с запланированным выходом на прототип в 2022 г. Работы осуществляются под общим руководством члена-корреспондента РАН, д.х.н. Максимова А.Л. (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН). В результате реализации проекта на промышленном уровне будет получена гибкая, масштабируемая технология, которую можно будет применять, в том числе, и на неподготовленных площадках (на промыслах, пунктах сбора и подготовки нефти, в резервуарных парках). Предлагаемый способ глубокой очистки сырой нефти и ее фракций, можно будет использовать как самостоятельную технологию или как дополнительную стадию доочистки в совокупности с некоторыми другими технологиями в зависимости от специфичности конкретной задачи в конкретном месте использования. Например, в области очистки от серосодержащих примесей технологию, разработанную по аналогичному



принципу со специально подобранными и подготовленными адсорбентами (УМК-Сера), можно будет также использовать самостоятельно для тонкой доочистки тех или иных продуктов, когда содержание серосодержащих соединений в исходном продукте будет не так велико.

Одним из направлений является исследование возможности комплексного использования с технологией окислительной десульфуризации (ОДС), разработанной специалистами Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и ИНХС им. А.В. Топчиева РАН (в которой специалистами ИНХС РАН был предложен оригинальный способ разложения окисленных серосодержащих соединений в присутствии наноразмерных оксидных каталитических систем, в частности в присутствии наноразмерного оксида железа (III) (средний размер частиц 10–15 нм) [14].

Исходя из всего вышеизложенного неdestructивная технология очистки нефти и ее фракций от металлоорганики, основанная на управляемой высокоэффективной адсорбции, имеет хорошие перспективы и является весьма привлекательной. Разработка технологии деметаллизации нефти является целесообразной с учетом следующих факторов и преимуществ:

- высокой производительности, обеспечиваемой управляемостью процесса и работой в непрерывном потоке;
- простоты конструкции и масштабируемости;
- гибкости технологии – возможности одновременного использования разных адсорбентов, работающих на различные формы и соединения;
- низкой энергоемкости и безопасности – работа при мягких условиях протекания процесса;
- экологичности – как самой технологии, так и получаемых продуктов (за счет высокой степени очистки до остаточных значений, ощутимо уменьшаются вредные выбросы в процессе использования продуктов);
- как следствие – экономичности в плане очистки – при сравнении с производительными, но крайне дорогими технологиями зоны переработки.

В плане получения ряда металлов безусловная экономичность определяется тем, что в отличие от горных пород извлечение металлов из нефти не требуют вскрытия залежей, взрывных работ, разработки карьеров, вывоза руды из карьеров, обогащения руды и других затратных процессов. Даже не учитывая стоимости металлов и экологического эффекта примерный оценочный эффект применения новой технологии с учетом дисконтирования может составлять до 600 млн дол. в год, который будет складываться из увеличения стоимости нефти и фракций в соответствии с уменьшением в них количества недопустимых примесей и оценочной экономией на последующих дорогостоящих операциях, которые могут быть исключены из технологических цепочек.





**Список используемой литературы:**

1. Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2015. Т. 55. С. 267–290.
2. Суханов А.А., Якуцени В.П., Петрова Ю.Э. Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления [Электронный ресурс] // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 4. URL: [http://www.ngtp.ru/rub/9/56\\_2012.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/9/56_2012.pdf).
3. Гольдберг И.С., Каплан З.Г., Пономарев В.С. Закономерности накопления ванадия в нефтях и природных битумах // Советская Геология. 1986. № 6. С. 100–110.
4. Якубов М.Р. Состав и свойства асфальтенов тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия: дис. ... д-ра хим. наук. Казань, 2019. 297 с.
5. Антипенко, В.Р. Микроэлементы и формы их существования в нефтях / В.Р. Антипенко, В.Н. Мелков, В.И. Титов // Нефтехимия. 1979. Т.19. С.723–737.
6. Башкин В.Н., Галиулин Р.В., Галиулина Р.А. Тяжелые металлы в нефти. Как с ними бороться и где применять? // Neftegas.ru. 2013 URL: <https://neftegaz.ru/analysis/ecology/328893tyazhelye-metally-v-nefti-kak-s-nimi-borotsya-i-gde-primenyat/>. (дата обращения 15.12.2020).
7. Адсорбенты – 2012. [Электронный ресурс]. URL: [https://www.myuniversity.ru/Химия/Адсорбенты/79501\\_1506719\\_страница1.html](https://www.myuniversity.ru/Химия/Адсорбенты/79501_1506719_страница1.html). (дата обращения: 20.12.20).
8. Соловьев В.О., Терещенко В.А., Фык И.М., Яковлев А.О. Геология нефти и газа: уч. пос. Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. 148 с.
9. Омербаев И.К. Разработка способов извлечения ванадия и никеля из тяжелых нефтяных остатков / Материалы Междунар. практ. интернет-конференции «Актуальные Проблемы Науки». Павлодар, 2020. 5 с.
10. Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В. Комплексное освоение тяжелых нефтей // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 2. С. 93.
11. Халимов Э.М., Климушин И.М., Фердман Л.Н. Геология месторождения высоковязких нефтей СССР. М., 1987. 174 с.
12. Шмаль Г.И., Замрий А.В., Викторова Н.В., Алиева Л.А. Нефть без серы – это реальность // Нефтегазовая вертикаль. 2020. № 3–4. С. 102–108.
13. Ерохин В.В., Сухоруков Г.Б., Викторова Н.В., Алиева Л.А. Очистка нефти. Деметаллизация нефти / Науч.-практ. конф. «Актуальные задачи нефтегазохимического комплекса», 19–20 ноября 2020 г. М. 110 с.
14. Есева Е.А., Акопян А.В, Анисимов А.В, Максимов А.Л. Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя // Нефтехимия. 2020. № 5. С. 586–599.