

КИСЛОТНОЕ ЭКСТРАГИРОВАНИЕ ПОРФИРИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ИЗ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Исмаилова Айганым Бактияркызы

преподаватель ФСТИМ, Казахской головной архитектурно-строительной академии, Республика Казахстан, г. Алматы

Батырбеков Еркеш Оразаевич

д-р хим. наук, проф. Института химических наук им. А.Б. Бектурова, Республика Казахстан, г. Алматы

Acid extraction of free porphyrine bases from heavy oil residues

Erkesh Batyrbekov

doctor of Chemical Sciences, Professor of the Institute of Chemical Sciences named after A.B. Bekturov, Kazakhstan, Almaty

Aiganym Ismailova

lecturer of Kazakh Leading Academy of Architecture and Civil Engineering, Kazakhstan, Almaty

Аннотация. В статье описаны методы выделения свободных оснований порфиринов с помощью кислотной экстракции. В качестве сырья для получения нефтяных порфиринов использовали асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) и асфальтены, выделенные из АСПО месторождения Каражанбас (Скв. № 634 и Скв. № 281). Установлено, что при экстракции фосфорной кислотой наблюдается разрушение порфиринов и снижение выхода экстракта (6,8–7,9%) за счет повышения температуры (180°C) и длительного контакта с кислотой (30–40 мин.), в то время как при экстракции концентрированной серной кислотой выход первичного порфиринового экстракта составляет 11,1–18%. Разрушение порфиринов ничтожно, так как порфирины с кислотой находятся в контакт короткое время (3–5 мин). По результатам спектрального поглощения в видимой области во всех полученных экстрактах установлено исчезновение характерных полос поглощения ванадил- и никельпорфиринов, и появление полос поглощения, характерных для свободных порфириновых оснований, что свидетельствует о деметаллировании металлопорфиринов в процессе экстракции концентрированной серной кислотой.

Abstract. The article describes the isolation of free bases of porphyrins by acid extraction. Asphalt-resin-paraffin deposits (ARPD) and asphaltenes isolated from the Karazhanbas oilfields (No. 634 and No. 281 wells) are used as raw materials for the production of oil porphyrins. It is found that phosphoric acid extraction destroys porphyrins and reduce the extract yield (6.8–7.9 %) due to temperature increase (180°C) and prolonged contact with acid (30–40 min.), while extraction of concentrated sulfuric acid yield of the primary porphyrin extract is 11.1–18 %. Destruction of porphyrins is negligible, as porphyrins with acid are in contact for a short time (3–5 min). Based on the results of spectral absorption in the visible region, the vanadyl- and nickelporphyrins bands disappear, and the absorption bands characteristic of free porphyrin bases are found, which

indicates demetallization of metalloporphyrins during extraction with concentrated sulfuric acid.

Ключевые слова: асфальтосмолопарафиновые отложения, асфальтены, свободные порфириновые основания, УФ - спектры, кислотная экстракция

Keywords: asphalt-resin-paraffin deposits, asphaltenes, free porphyrin bases, UV spectra, acid extraction

Нефть можно рассматривать как потенциальный источник порфириновых соединений для технических и других целей, так как тяжелые нефти характеризуются повышенной плотностью и вязкостью, обусловленными высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и металлосодержащих компонентов, в том числе кобальт- и никельсодержащих.

Известно, что металлы (металлопорфирины) являются ценными попутными компонентами, содержание которых в нефтях и их остатках может быть сопоставимо и даже превышать их содержание в рудных источниках, выделение которых позволит не только оптимизировать процессы переработки нефти, но и получать порфириновые концентраты, обладающие рядом ценных свойств [1].

Литературные данные указывают на перспективность выделения металлопорфиринов из тяжелых остатков нефти методом экстракционного выделения и осаждения растворителями, таких как этиловый спирт [3], ацетонитрил [6] и N,N-диметилформаид (ДМФА) [5]), ацетон, н-бутанол, этанол, а также смесь бензола с метанолом.

В работе [2] проведено сопоставительное изучение возможности извлечения ванадилпорфиринов из асфальтенов нефти Ромашкинского месторождения различными растворителями. Показано, что ацетон и ацетонитрил проявляют наиболее высокую эффективность. Однако полного извлечения металлосодержащие соединения из асфальтенах достигнуто не было.

Установлено, что наилучшие результаты достигаются при использовании кислотной экстракции, в результате которой происходит образование свободных порфириновых оснований, что исключает необходимость в предварительной экстракции металлопорфиринов, так как деметаллирование металлопорфиринов происходит одновременно.

Для предварительной оценки возможности экстрагирования порфиринов кислотами использовали асфальтены и асфальтосмолопарафиновые отложения, отобранные на месторождении Каражанбас (Скв. № 634 и Скв. № 281). В качестве экстрагентов применили концентрированные фосфорную и серную кислоты [4]. Для уменьшения степени ассоциации металлопорфиринов с асфальтенами использовали их 10% раствор в тетрахлорметане, а процесс экстракции проводился при комнатной температуре.

В случае фосфорной кислоты, по условиям метода, выделение свободных оснований порфиринов происходит при температуре 180°C в течение 30-40 минут, в результате чего происходит разрушение порфиринов.

Наиболее удачные результаты были получены при экстрагировании металлопорфиринов концентрированной серной кислотой. Реакция протекает в течение 3-5 минут при температуре 13-15°C. При обработке растворов тяжелых нефтяных остатков нефти серной кислотой образуется экстракт и нерастворимый в тетрахлорметане остаток. В связи с тем, что контакт металлокомплексов с кислотой кратковременный, разрушение порфиринов ничтожно.

В качестве сырья для получения порфиринов также использовали асфальтосмолопарафиновые отложения, так как асфальтены не являются промышленно получаемыми продуктами.

Сернокислотную экстракцию порфиринов из асфальтосмолопарафиновых отложений производили аналогично экстракции из асфальтенов. Полученные результаты по выходу экстрактов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Выход первичных экстрактов порфиринов, выделенных из растворов асфальтенов и АСПО месторождении Каражанбас

Объект экстракции	Скв. № 634		Скв. № 281	
	Асфальтены	АСПО	Асфальтены	
Суммарное содержание V и Ni в объекте экстракции, мас. %	2,404	2,048	0.628	
Выход экстракта, выделенных серной кислотой, мас. %	17,6	18,0	11,1	
Выход экстракта, выделенных фосфорной кислотой, мас. %	7,5	7,9	6,8	

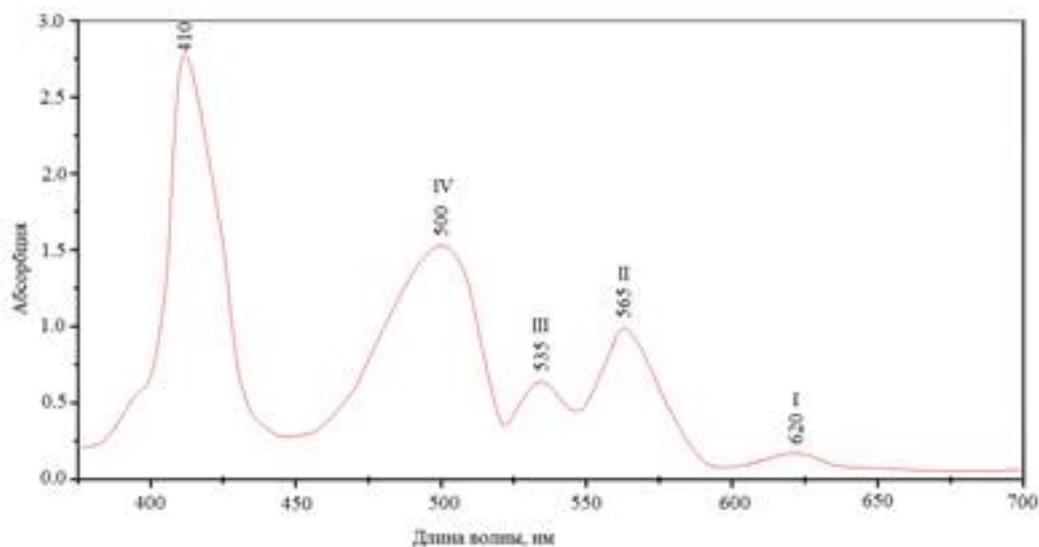
Так как суммарное содержание металлов в асфальтенах и АСПО Скв № 634 выше, чем в Скв № 281, наиболее перспективным для получения порфиринов является Скв № 634.

Установлено, что при экстракции фосфорной кислотой наблюдается разрушение порфиринов и снижение выхода экстракта (6,8–7,9 %) за счет повышения температуры (180 °С) и длительного контакта с кислотой (30–40 мин.), в то время как при экстракции концентрированной серной кислотой выход первичного порфиринового экстракта составляет 11,1–18%. Разрушение порфиринов ничтожно, так как порфирины с кислотой находятся в контакт короткое время (3–5 мин).

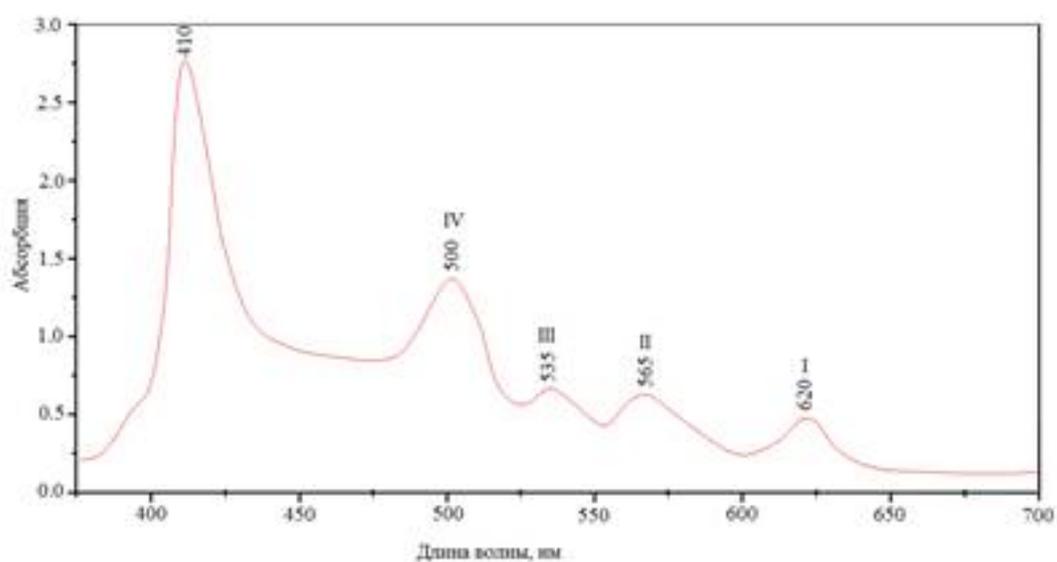
Количество порфиринового экстракта из асфальтенов и АСПО с повышенным содержанием ванадия и никеля варьирует в пределах 6,8–18,0 мас. %. Поскольку разница количеств выхода порфиринового экстракта из асфальтенов по сравнению с выходом из АСПО незначительно, поэтому в качестве сырья для получения порфиринов можно использовать асфальтосмолопарафиновые отложения, что не требует предварительного выделения асфальтенов из асфальтосмолопарафиновых отложений. С увеличением содержания ванадия и никеля как в АСПО, так и в асфальтенах, выход экстрактов увеличивается.

По результатам спектрального поглощения в видимой области во всех полученных экстрактах установлено исчезновение характерных полос поглощения ванадил- и никельпорфиринов, и появление полос поглощения, характерных для свободных порфириновых оснований, что свидетельствует о демеаллировании металлопорфиринов в процессе экстракции концентрированной серной кислотой.

В спектре поглощения для первичного экстракта отсутствуют полосы 530 и 570 нм металлопорфиринов и присутствуют полосы, характерные для свободных порфириновых оснований (рис. 1).



а)



б)

Рисунок 1 Спектр поглощения первичного кислотного экстракта: а) АСПО и б) асфальтенов месторождения Каражанбас

Как видно из рисунка свободные порфириновые основания имеют четыре полосы поглощения сравнительно невысокой интенсивности 620, 565, 535 и 500 нм в электронных спектрах и одна полоса, называемая Core 410 нм очень высокой интенсивности.

На основе спектрального анализа порфириновых фракций обнаружено наличие в них всех 4 основных типов (IV, III, II и I) порфиринов. В составе АСПО преобладающими типами являются порфирины филло-типа, а асфальтенов этио-типа.

Таким образом, полученные результаты показывают, возможность получения более высокой концентрации порфиринов сернокислотной экстракцией из тяжелых нефтяных остатков нефти, за счет уменьшения в первичном экстракте доли углеводородных и гетероатомных компонентов, нерастворимых в серной кислоте.

Список литературы:

1. Ахметов А. Ф. К вопросу изучения металлопорфиринов в нефтях / А. Ф. Ахметов, Ю. В. Красильников, О. В. Органюк, М. А. Парфенов, Н. К. Ляпина // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2012. – №5. – С. 336.
2. Галимов Р. А. Экстракционное извлечение ванадилпорфиринов из асфальтенов / Р. А. Галимов, Л. Б.Кривоножкина, В. В. Абушаева, Г. В. Романов // Нефтехимия. – 1993. – Т. 33. – С. 539-543.
3. Колганова М. М., Органическая геохимия мезозойских нефтегазоносных отклонений Сибири / М. М. Колганова, А. Е. Которович // – М.: «Недра». – 1974. – 40 с.
4. Миникаева С. Н. Особенности концентрирования и экстракции природных порфиринов из смол и асфальтенов тяжелой нефти / С. Н. Миникаева, М. Р. Якубов, Х. Э. Харлампиди, Г. В. Романов, Д. В. Милордов, С. Г. Якубова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №9. – С. 568-578.
5. Серебренникова О. В., Экстракция металлопорфириновых комплексов нефтей Западной Сибири / О. В. Серебренникова, Р. Ф. Иваницкая, В. И. Титов // Геохимия. – 1974. – № 7. – С. 1111.
6. Moore J. W., Dunning H. N. Metal-porphyrin complexes in an asphaltic midcontinent crude oil // Bureau of Mines, Report of Investigations 5370. 1957.