

Разработка новых подходов к разделению и анализу нефтяных систем с использованием сверхкритического диоксида углерода

*и.о. н.с. Припахайло Артем Владимирович
с.н.с., к.т.н. Магомедов Рустам Нухкадиевич
Лаборатория концентрирования*

Введение.

Разделение нефтей и нефтяных остатков на фракции является с одной стороны важной задачей анализа компонентного и фракционного состава нефтяных образцов, а с другой стороны способом их подготовки и облагораживания за счет удаления нежелательных компонентов из состава нефтяного сырья. При этом традиционные методы экстракции, используемые в данном случае и основанные на применении легких n-алканов в качестве растворителей, имеют ряд очевидных недостатков, среди которых не высокая эффективность, длительность метода и большие объемы растворителя в случае выделения асфальтенов и достаточно высокие температуры, невысокая селективность и ограниченная типом конкретного алкана растворимость и глубина разделения в случае деасфальтизации и сверхкритического фракционирования нефтяных остатков. Стоит отметить, что на сегодняшний день не существует единого подхода к выделению и количественному анализу асфальтенов, а их содержание или выход, также как и состав, свойства и структурные характеристики зависят не только от типа выбранного углеводородного осадителя, но и от условий конкретного метода разделения, в частности, времени осаждения и степени промывки образующегося осадка.

В этой связи перспективным направлением развития и совершенствования методов разделения нефтяных систем является поиск альтернативных растворителей, позволяющих преодолеть вышеуказанные недостатки. Одним из таких растворителей может быть СК-СО₂, имеющий низкую критическую температуру, а также являющийся нетоксичным, относительно дешевым, пожаро- и взрывобезопасным. СК-СО₂ является эффективным анти-растворителем, в среде которого может происходить быстрая и прочная агрегация молекул асфальтенов с их последующей флокуляцией и осаждением. Несмотря на низкую растворимость высокомолекулярных компонентов нефтяных остатков в СК-СО₂, добавление органических модификаторов позволяет существенно увеличить его растворяющую способность, что открывает возможность регулирования выхода и состава выделяемых фракций экстракта (деасфальтизата) и фракционирования нефтяных образцов.

Цель, задачи и новизна исследования.

Целью данной работы являлась разработка более эффективных подходов и методов для выделения и количественного анализа нового типа нефтяных СО₂-асфальтенов и экстракционного разделения тяжелых нефтей и нефтяных остатков на фракции с использованием сверхкритического СО₂.

Достижение поставленной цели требовало разработки экспериментальных методик и проведения экспериментальных исследований по изучению влияния параметров (температура, давление, время, тип и объем углеводородного разбавителя, концентрация модификатора в составе растворителя и его расход) и режима (проточный, периодический, полупериодический) процессов экстракции и осаждения в присутствии сверхкритического СО₂ на выход, состав и свойства фракций, выделяемых из различных образцов нефти и нефтяных остатков.

На основании проведенных исследований впервые предложены и обоснованы новые методы выделения асфальтенов, деасфальтизации и фракционирования тяжелых нефтей и нефтяных остатков с использованием сверхкритического СО₂. Показано, что в отличие от стандартных методов жидкостной осадительной экстракции разработанный метод на базе процесса GAS (gas anti-solvent) позволяет проводить выделение асфальтенов всего за несколько часов (2.5 против 24 часов), не требует больших объемов органических растворителей (соотношение разбавитель/нефтяной образец 0.5-7/1 против 30-40/1) и позволяет получать асфальтены в количестве, достаточном для последующего детального изучения их состава и свойств. В свою очередь, в отличие от методов дистилляции и адсорбционно-жидкостной хроматографии низкотемпературный метод экстракционного разделения нефтяных образцов с использованием смеси СО₂-толуол в качестве растворителя отличается высокой эффективностью и не ограничен температурой разложения компонентов образца и растворяющей способностью и селективностью индивидуальных растворителей.

Полученные результаты исследований процесса экстракции использованы для разработки научных основ и оптимизации нового технологического процесса сольвентной деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья бинарной смесью CO₂-толуол, выступающей в качестве селективного растворителя топливного варианта реализации процесса [1].

Основные полученные результаты.

Применительно к выделению нефтяных асфальтенов, установлено, что увеличение температуры процесса GAS (gas anti-solvent) выше 70°C в области давлений больше 200 бар способствует увеличению селективности разделения смол и асфальтенов, концентрированию асфальтенов в составе осаждаемых фракций и получению более сухих твердых частиц. Определено, что добавление толуола в качестве разбавителя к нефтяному образцу препятствует активному со-осаждению смол, способствуя увеличению средней молекулярной массы (ММ), ароматичности и полярности фракций CO₂-асфальтенов. Сопоставление метода осаждения асфальтенов на базе процесса GAS, проводимого в оптимизированных условиях, и стандартного метода, проводимого согласно методике IP 143, показало, что выход CO₂-асфальтенов, выделяемых с использованием толуола в качестве разбавителя, превышает выход C₇-асфальтенов. Установлено, что независимо от типа нефтяного образца (нефть или нефтяной остаток) по сравнению с CO₂-асфальтенами C₇-асфальтены имеют более высокую ММ, содержание гетероатомов и металлов, более низкое атомное соотношение Н/С, более высокий фактор ароматичности, число ароматических колец в молекулах и степень их конденсации [2]. При этом, несмотря на меньшую ароматичность и полярность по сравнению с C₇-асфальтенами, частицы CO₂-асфальтенов имеют схожую с ними нерегулярную слоистую внутреннюю структуру, близкое распределение числа ароматических слоев и расстояние между слоями в упаковках образующихся в процессе осаждения наноагрегатов [3].

Выбран тип модификатора (толуол), добавление которого существенно увеличивает растворяющую способность СК-CO₂ по отношению к высокомолекулярным ароматическим компонентам нефтяных систем, не проявляя при этом выраженную селективность к полярным металлосодержащим соединениям [4]. Изучено влияние параметров экстракции, фазового состояния и состава бинарного растворителя CO₂-толуол на выход и состав образующихся экстрактов применительно к деасфальтизации гудрона, предложен механизм процесса и определены условия, обеспечивающие сочетание высокого выхода и качества деасфальтизата [5].

На примере тяжелой нефти продемонстрирована возможность низкотемпературного экстракционного разделения нефтяного образца на узкие фракции за счет простого повышения содержания толуола в составе СК-CO₂. Показано, что по сравнению с вакуумной дистилляцией процесс экстракции с использованием смеси CO₂-толуол существенно увеличивает суммарный выход выделяемых фракций [6]. На примере фракционирования образца вакуумного нефтяного остатка установлена четкая зависимость селективности по отношению к групповым нефтяным компонентам от концентрации толуола в растворителе. Показано, что CO₂ при достижении определенной концентрации в смеси, находящейся на уровне 50 % мас., начинает проявлять свойства со-растворителя, способствуя растворению фракций асфальтенов и открывая возможность фракционирования последних [7].

Список литературы.

1. Патент РФ 2694533. Способ сольвентной деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья и растворитель для реализации способа / Магомедов Р.Н., Припахайло А.В. и др.
2. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Фотева Л.С., Марютина Т.А. - Химия и технология топлив и масел. - 2019. - № 3. - С. 18-25.
3. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Панюкова Д.И., Фотева Л.С., Марютина Т.А. - Химия и технология топлив и масел. - 2020. - № 3. - С. 3-8.
4. R.N. Magomedov, A.V. Pripakhaylo, T.A. Maryutina // J. Supercrit. Fluids. 2017. V. 119. P. 150-158
5. R.N. Magomedov, A.V. Pripakhaylo, D.Sh. Dzhumamukhamedov, T.A. Maryutina // Journal of CO₂ Utilization. 2020. V. 40. Article 101206 (<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101206>).
6. Припахайло А.В., Магомедов Р.Н., Марютина Т.А. - Журнал аналитической химии. - 2019. - Т. 74. - №4. - С. 306-314.
7. R.N. Magomedov, A.V. Pripakhaylo, T.A. Maryutina. Fractionation of a vacuum residue with a mixture of CO₂-toluene as a method for characterizing heavy petroleum feedstocks // Separation Science and Technology. 2020. DOI: 10.1080/01496395.2020.1839098.