

UOT 665:632

Neft və onun ağır qalıqlarının ifratkritik CO₂ - aseton (n-heptan) flüidi ilə ekstraksiyası

S.Y. Rəşidova, t.e.n.
Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Açar sözlər: neft emalı, flüid CO₂-aseton (n-heptan), ekstraksiya, deasfaltizasiya.

e-mail: lab.21@mail.ru

Сверхкритическая экстракция нефти и ее тяжелых остатков в присутствии флюидов CO₂ - ацетон (n-гептан)

С.Ю. Рашидова, к.т.н.
Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: нефтепереработка, флюид CO₂ - ацетон (n-гептан), экстракция, деасфальтизация.

Проведена сверхкритическая экстракция нефтяных компонентов в присутствии CO₂ и соразработителей ацетона и n-гептана. Сверхкритическая экстракция в присутствии CO₂ - ацетона с увеличением количества растворителя от 5-25 % приводит при 20 °C к увеличению вязкости деасфальтизата до 21.2 мм²/с, плотности - до 872.1 кг/м³, коксуемости деасфальтизата - до 2.33 %, асфальто-смолистых веществ - до 3.46 %. При деасфальтизации гудрона регенерация растворителя проводится при нормальных условиях. По классической схеме выход остаточного базового масла - П-28 (брайтсток) составляет 30.3-33.1 %. В представленной схеме при сверхкритических условиях в присутствии CO₂ и соразработителя выход остаточного базового масла увеличивается. Преимуществом этого процесса является использование единого растворителя, что приводит к упрощению процесса.

Supercritical extraction of oil and its heavy residues in the presence of CO₂ (n-heptane) acetone fluids

S.Y. Rashidova, Cand. in Tech.Sc.
Institute of Petrochemical Processes

Keywords: oil refining, CO₂-acetone (n-heptane) fluid, extraction, deasphaltization.

Supercritical extraction of oil components in the presence of CO₂ and co-solvents of acetone and n-heptane has been carried out. Supercritical extraction in the presence of CO₂-acetone increasing co-solvent from 5 to 25 %, at the temperature of 20 °C leads to the increase of viscosity of deasphaltizate up to 21.2 mm²/s, the density - to 872.1 kg/m³, the coking behavior of deasphaltizate to 2.33 %, and asphalt-resin substances up to 3.46 %. During tar deasphaltization, the regeneration of solvent is conducted in normal conditions. According to the classical scheme, the yield of P-28 base oil (bright stock) comprises 30.3-33.1 %. In presented scheme in supercritical conditions with CO₂ and co-solvent, the yield of residue base oil increases. The advantage of this process is the usage of a single solvent that leads to the process simplification.

İfratkritik ekstraksiya prosesinin işlənməsində həlledicinin seçilməsi vacib məsələdir. Bu zaman onun fiziki-kimyəvi xassələrilə bərabər ekstraksiya prosesinə təsir edən başqa faktorları da nəzərə almaq lazımdır. Seçiminin əsas xassəsi selektivlikdir, yəni qarışığın komponentlərindən birinin ayrılmasıdır. Sistemdə temperatur və təzyiqli dəyişdirib, seçiciliyi tənzimləməklə ekstraksiya prosesini idarə etmək olar [1]. Həlledicini seçdikdə onun regenerasiya olunma qabiliyyəti nəzərə alınmalıdır, bu halda həlledicinin kritik parametrlərinin yüksək olmaması əlverişlidir [2].

Flüid halında olan karbon dioksid, etan, etilen, propan, propilen və s. qazlar ekstraksiya prosesində istifadə olunur. Hal-hazırda əsasən karbon dioksidə (CO₂) üstünlük verilir [3, 4]. Buna səbəb onun yüksək uçuculuğu və regenerasiya olunması, aşağı özlülüyü və diffuziya əmsalı, ətraf mühit üçün zərərsizliyi, alovlanmaması, ucuzluğu və geniş yayılmasıdır. Nefti onda həll olmuş qazlardan əlavə müəyyən qədər müxtəlif qarışıqlar - qum, gil, duzlar və su müşayiət edir. Neft magistral borularla nəql edildikdə onun tərkibində suyun miqdarı 1 %-ə qədər, emala göndərildikdə isə 0.3 %-ə qədər olmalıdır.

Azərbaycan neftləri başqa region neftlərindən tərkibində mineral birləşmələrin az olması ilə fərqlənir. Emala göndərilən neftdə duzların miqdarı 50 mq/l-dən, emala verilən neftdə isə 5 mq/l-dən çox olmamalıdır. Neftdə suyun, xüsusən duzların olması səbəbindən neftin emalı zamanı qurğunun boruları, aparatların divarı və diblərində ərp toplanır ki, bu da prosesin istilik rejimini pozaraq boruları sıradan çıxarır. Atmosfer təzyiqli altında distillə zamanı duzlar əsasən mazutda qalaraq, onun tərkibində külün miqdarını artırır, bu da mazutun və ondan alınan qudrunun keyfiyyətini pisləşdirir. Atmosferə atılan CO₂ qazının miqdarının azaldılması üçün onun müxtəlif proseslərdə səmərəli

Göstəricilər	Proses zamanı neftin göstəriciləri		Əlavə həlledici, %							
	əvvəl	sonra	Aseton				Heptan			
			5	10	15	25	5	10	15	25
Kinematik özlülük, 20 °C-də, mm ² /s	15.48	18.12	17.33	16.00	14.68	21.28	17.99	13.22	7.36	4.65
Sıxlıq, 20 °C-də, kq/m ³	860.2	868.1	864.6	863.8	863.0	872.1	865.3	856.1	838.8	821.5
Donma temperaturu, °C	-52	-45	-41	-38	-36	-31	-42	-50	-60	-61
Koklaşma, % kütlə	1.69	1.82	1.74	1.77	1.81	2.33	1.59	1.54	1.49	1.46
Suyun miqdarı, % kütlə	0.1									
Duzların miqdarı, mq/l	18.1									
Çıxım, % kütlə:										
deasfaltizat	-	97.83	97.37	97.27	97.18	96.54	97.69	97.89	97.64	97.34
asfalt-qatran birləşmələri	-	2.17	2.63	2.73	2.82	3.46	2.31	2.11	2.35	2.66

istifadəsini təmin etmək lazımdır [5]. Neftləri asfaltın və metallardan başqa sudan və duzlardan təmizləmək üçün CO₂-nin iştirakilə ifratkritik (İK) ekstraksiya prosesindən istifadə edilməsi istiqamətində tədqiqatlar aparılıb [6, 7]. Bu zaman neftin asfaltensizləşdirilməsilə yanaşı onun metal-sızlaşdırılması prosesinin gətirdiyi müəyyən edilmişdir [8, 9].

Neft saxlayan sistemlərdə ekstraksiya prosesinin sürətini artırılması üçün İK CO₂ flüidinə əlavə həlledicilər daxil edilir ki, bu da prosesini intensivləşdirir [10].

AMEA-nın Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun təcrübə qurğusunda istifadə edilən CO₂-nin və əlavə həlledicinin (NMP və ya morfolinformiat ion mayesinin) iştirakilə ağır yağ fraksiyalarının (A-15) həlləmə qabiliyyətinin artırılması məqsədilə tədqiqatlar aparılıb. Bu iş əvvəlki işlərin davamıdır və neftin ağır qalıqlarının İK CO₂ - aseton (n-heptan) ekstraksiyasından alınan nəticələr aşağıda verilmişdir.

Az parafinli neftlərin qarışığının CO₂ ilə birlikdə asfalsızlaşdırılması aparılıb. CO₂-nin xammala nisbəti 1:1, temperatur 40 °C, təzyiqli 7.4-8.0 MPa. Az parafinli neftlərin qarışığı mazutunun (350 °C-dən yuxarı qaynayan) asfalsızlaşdırılması CO₂ - n-heptan iştirakilə davam etdirilir. n-Heptanın xammala olan nisbəti 1:1 dir. Əlavə həlledicinin - n-heptanın prosesdə istifadəsi xammalın özlülüyünü aşağı salır və CO₂-nin qarışığı həll etməsini sürətləndirir. Bundan əlavə n-heptan asfalt-qatran birləşmələrinin çökdürülməsini asanlaşdırmaq üçün istifadə olunub. Bununla yanaşı 500 °C-dən yuxarı qaynayan qalıq fraksiyanın - qudrunun da 45-55 °C temperaturda, 7.4-8.0 MPa təzyiqdə asfalsızlaşdırılması aparılıb. Təcrübələr nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, neftdən alınan asfaltın miqdarı 1.5 % olduğu halda mazutdan 4, qudrondan

isə 4.5 % miqdarında asfaltın alınmışdır, yəni xammal asfalt-qatran birləşmələri ilə zənginləşdiyindən onların İK ekstraksiyası zamanı qatranlı birləşmələrin çökməsi də müşahidə olunur.

Neftdə yüngül benzin fraksiyasının olmaması ekstraksiya prosesini çətinləşdirir. Prosesdə həlledicidən istifadə edildiyindən İK CO₂-nin regenerasiyası zamanı buraxılan benzin fraksiyası xammalla birlikdə ekstraksiya kalonuna qaytarılmıdır. Başqa sözlə regenerasiyada CO₂ ilə birlikdə buxarlanan benzin fraksiyası sistemdə resirkulyasiya edilməlidir.

Bunları nəzərə alaraq neftin komponentlərinin İK ekstraksiyası CO₂-nin və əlavə həlledicilərin (aseton, n-heptan) iştirakilə aparılıb (cədvəl).

CO₂ - n-heptandan fərqli olaraq CO₂ - asetonla İK ekstraksiya prosesində həlledicini 5-25 % aparıldıqda 20 °C-də deasfaltizatın özlülüyü 21.2 mm²/s artır, sıxlığı isə - 872.1 kq/m³ təşkil edir, donma temperaturu -52 °C-dən mənfi 31 °C-yə qədər yüksəlir, deasfaltizatın koklaşması 2.33 %-ə qədər, asfalt-qatran birləşmələrinin miqdarı 3.46 %-ə qədər artır.

Qudrunun asfalsızlaşdırılması və alınan deasfaltizatın təmizlənməsi İK CO₂ və ya ikifazlı İK CO₂ + həlledici qarışığı ilə bu sxem üzrə aparılır:

qudrun $\xrightarrow{\text{K-CO}_2}$ asfalsızlaşdırma $\xrightarrow{\text{K-CO}_2}$ təmizləmə \rightarrow parafinsizləşmə \rightarrow son mərhələdə hidrogenləşmə.

Qudrunun asfalsızlaşdırılması zamanı həlledicinin regenerasiyası adi şərəitdə təzyiqli azalması ilə başa çatdırılır. Mövcud üsulla alınan П-28 (braytstok) qalıq baza yağının çıxımı 30.3-33.1 % olduğu halda göstərilən sxem üzrə alınan yağın çıxımı 1.5-2 dəfə artaraq, 55.6 % olur. Eyni zamanda bu prosesin digər müsbət cəhəti odur ki,

eyni həlledicilərdən istifadə etməklə İK ekstraksiya prosesinin sadələşdirilməsi mümkündür. İK

ekstraksiya üsulunun neft və qaz emali proseslərində geniş tətbiq edilməsi məqsəduyğundur.

Ədəbiyyat siyahısı

1. *Asadov M.M., Ramazanova E.E., Shabanov A.L.* Описание свойств и фазовых равновесий систем, содержащих сверхкритический флюид диоксида углерода и нефтяные компоненты // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2012, № 12, с. 34-41.
2. *Ramazanova E.E., Asadov M.M., Aliyev E.N.* P-V-T dependencies in carbon dioxide fluid and calculation of properties for crude oil components // Fizika, 2013, v. 19, № 2, Sec. En., pp. 40-42.
3. *Samedova F.I., Kasumova A.M., Rashidova S.Yu., Kuliye A.D.* Очистка нефтей и их тяжелых остатков от асфальтенов и металлов сверхкритической флюидной экстракцией с использованием диоксида углерода // Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2008, т. 3, № 2, с. 52-57.
4. *Ramazanova E.E., Asadov M.M., Aliyev E.N.* Растворимость и экстракция компонентов в системе, включающей флюид диоксида углерода и тяжелую нефть // Нефтепромысловое дело, 2013, № 8, с. 55-60.
5. *Asadov M.M., Ramazanova E.E., Aliyev E.N.* Свойства систем, включающих природные газы и диоксид углерода с учетом метастабильного состояния // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2013, № 11, с. 56-62.
6. *Ramazanova E.E., Asadov M.M., Aliyev E.N.* Выбор параметров состояния диоксида углерода для флюидной экстракции нефтяных компонентов // Энциклопедия инженера-химика, 2013, № 9, с. 21-27.
7. *Ramazanova E.E., Asadov M.M., Aliyev E.N.* Диффузия компонентов в системе СКФ легкие газы - нефть // НИИ "Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия". Ученые записки, 2013, т. 14, с. 120-125.
8. *Samedova F.I., Rashidova S.Yu., Kasumova A.M., Kuliye A.D.* Деасфальтизация тяжелого нефтяного остатка с использованием двухфазной системы "Сверхкритический CO₂-ионная жидкость" // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, 2013, т. 8, № 4, с. 53-61.
9. *Samedova F.I., Rashidova S.Yu.* Брайтстоки из азербайджанских нефтей // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2001, № 11, с. 45-50.
10. *Ramazanova E.E., Asadov M.M., Aliyev E.N.* Термобарические зависимости коэффициента диффузии в системах СКФ CO₂ (C₂H₆, C₃H₈) – нефть // Технологии добычи и использования углеводородов, 2014, № 3, с. 1-3.

References

1. *Asadov M.M., Ramazanova E.E., Shabanov A.L.* Opisanie svoystv i fazovykh ravnovesiy sistem, soderzhashchikh sverkhkriticheskiy fluvid dioksida ugleroda i neftyanye komponenty // Azerbaydzhanskoye neftyanoye khozyaystvo, 2012, No.12, pp. 34-41.
2. *Ramazanova E.E., Asadov M.M., Aliyev E.N.* P-V-T dependencies in carbon dioxide fluid and calculation of properties for crude oil components // Fizika, 2013, v.19, No. 2, Sec. En., pp. 40-42.
3. *Samedova F.I., Kasumova A.M., Rashidova S.Yu., Kuliye A.D.* Ochistka nefley i ikh tyazhelykh ostatkov ot asfaltenov i metallov sverkhkriticheskoy fluvidnoy ekstraksiyey s ispolzovaniyem dioksida ugleroda // Sverkhkriticheskiye fluvidy: teoriya i praktika, 2008, t.3, No. 2, pp. 52-57.
4. *Ramazanova E.E., Asadov M.M., Aliyev E.N.* Rastvorimost' i ekstraksiya komponentov v sisteme, vklyuchayushchey fluvid dioksida ugleroda i tyazheluyu nef' // Neftpromyslovoe delo, 2013, No. 8, pp. 55-60.
5. *Asadov M.M., Ramazanova E.E., Aliyev E.N.* Svoystva sistem, vklyuchayushchikh prirodnye gazy i dioksid ugleroda s uchetom metastabilnogo sostoyaniya // Azerbaydzhanskoye neftyanoye khozyaystvo, 2013, No.11, pp. 56-62.
6. *Ramazanova E.E., Asadov M.M., Aliyev E.N.* Vyb or parametrov sostoyaniya dioksida ugleroda dlya fluvidnoy ekstraktcii neftyanykh komponentov // Entsiklopediya inzhenera-khimiika, 2013, No.9, pp. 21-27.
7. *Ramazanova E.E., Asadov M.M., Aliyev E.N.* Diftuziya komponentov v sisteme SKF legkiye gazy – nef' // NII "Geotekhnicheskoye problemy nefi, gaza i khimiya". Uchenie zapiski, 2013, t.14, pp. 120-125.
8. *Samedova F.I., Rashidova S.Yu., Kasumova A.M., Kuliye A.D.* Deasfaltizatsiya tyazhelogo neftyanogo ostatka s ispolzovaniyem dvukhfaznoy sistemy "Sverkhkriticheskiy CO₂ – ionnaya zhidkost" // Sverkhkriticheskiye fluvidy: Teoriya i praktika, 2013, t.8, No.4, pp. 53-61.
9. *Samedova F.I., Rashidova S.Yu.* Braytstoki iz azerbaydzhanskikh neftey // Azerbaydzhanskoye neftyanoye khozyaystvo, 2001, No.11, pp. 45-50.
10. *Ramazanova E.E., Asadov M.M., Aliyev E.N.* Termobaricheskiye zavisimosti koeffitsienta difuzii v sistemakh SKF CO₂ (C₂H₆, C₃H₈) – nef' // Tekhnologii dobychi i ispolzovaniya uglevodorodov, 2014, No.3, pp. 1-3.