

Экстракция углеводородов из тяжелых нефтяных шламов с применением пропан-бутановой смеси и диоксида углерода в сверхкритическом состоянии

Химико-технологический отдел ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Кнерельман Е.И., Костин Алексей Юрьевич, Седов И.В.

Аннотация

Количество отходов, образующихся в процессе добычи, транспортировки и хранения углеводородного сырья, ежегодно исчисляется миллионами тонн, что создает большую нагрузку на окружающую среду. Поэтому актуальной является задача создания технологий утилизации и переработки нефтесодержащих отходов, таких как тяжелые нефтяные шламы, а также загрязненный разливами природный грунт. Известны такие способы переработки шламов, как вымораживание, жидкостная экстракция, фильтрация при вакуумировании, центрифугирование и ряд других. Однако в настоящее время не существует достаточно эффективных и технологичных способов переработки нефтешламов. Одним из перспективных с экономической и экологической точки зрения методов переработки может служить метод сверхкритической экстракции, основанный на экстракции из нефтешламов полезных компонентов с помощью растворителей, находящихся в сверхкритических условиях. Данная работа направлена на создание методов переработки тяжелых нефтешламов с использованием сверхкритических флюидов.

На первом этапе работы, выполненном в 2022 году, было изучено влияние условий проведения процесса (тип экстрагента, давление, температура, время контакта фаз и отношение массы шлама к массе экстрагента) на ход экстракции и характеристики получаемых продуктов. Исследования выполнены с использованием лабораторной реакционной системы для проведения процессов в суб- и сверхкритических средах R250-2-BASE (Waters corp., США). Установка включает криостат предварительного охлаждения флюида, массовый расходомер флюида, плунжерные насосы высокого давления (до 50 г/мин при давлении до 600 бар), обогреваемый сосуд высокого давления объемом 250 мл с двумя смотровыми окнами и съемной мешалкой, автоматический регулятор противодавления, сборник продуктов реакции и систему управления и сбора данных на основе персонального компьютера.

В качестве флюидов-экстрагентов были выбраны диоксид углерода (CO_2) как доступный, негорючий, нетоксичный и широко применяемый в сверхкритических процессах флюид, а также пропан-бутановая смесь, успешно используемая в процессах экстракции нефтешламов в жидкофазном состоянии и обладающая приемлимыми с технологической точки зрения параметрами перехода в сверхкритическое состояние.

В ходе опытов образцы шлама в кюветах помещались в сосуд установки и обрабатывались флюидом при заданных условиях. В частности, варьировались температура, давление, скорость вращения мешалки и скорость протока экстрагента через сосуд. После обработки остаток шлама из кюветы и экстрагированное вещество из сборника затем направлялись на исследование состава и свойств.

В результате выполнения этапа работы была показана принципиальная возможность экстракции углеводородов из тяжелых нефтяных шламов с использованием сверхкритического диоксида углерода и пропан-бутановой смеси. Установлены области значений температуры и давления процесса экстракции: не менее 80°C и 90–250 бар для CO_2 и $>100^\circ\text{C}$ и 45–90 бар для сверхкритического пропан-бутана; показано что степень экстракции может достигать 35% для CO_2 и 80% для пропан-бутана. Проведен комплексный анализ исходных образцов и продуктов экстракции методами хромато-масс спектрометрии и ИК-спектроскопии, выполнен элементный анализ, анализ на содержание

хлора и воды, проведен термогравиметрический анализ в сочетании с дифференциальной калориметрией.

Второй этап работы в 2023 году был направлен на апробацию технология экстракции углеводородов из тяжелых нефтяных шламов с использованием пропан-бутановой смеси в сверхкритическом состоянии в условиях перекрестного потока реагентов.

Для проведения опытов штатный сосуд высокого давления установки R250-2-BASE был заменен на экстракционный аппарат оригинальной конструкции, обеспечивающий подачу исходного шлама в осевом направлении между двумя коаксиальными фильтрами, с одновременной подачей флюида-экстрагента в радиальном направлении через фильтры и слой шлама между ними.

В ходе опытов шлам подавался в рабочее пространство экстрактора с постоянной небольшой скоростью, при этом варьировались температура, давление и скорость подачи экстрагента. По завершении процесса остаток шлама из экстрактора и экстрагент из сборника извлекались и направлялись на исследование состава и свойств методами ТГА, ГХ-МС, ИК-спектроскопии.

На этом этапе работы было установлено, что реализованная технологическая схема позволяет извлекать 35-40% экстракта по массе с отношением масс экстрагента и экстракта в диапазоне 12..17, а также дополнительно разделять ранее полученный экстракт на фракции.

Было показано, что исследованный тип экстрактора обеспечивает более высокую эффективность процесса по сравнению с использованным на предыдущем этапе способом экстракции. По результатам выполненной работы выработаны замечания по технологической схеме процесса и предложены способы ее оптимизации с целью улучшения разделения экстракта и исходного вещества, повышения достижимой степени экстракции и дальнейшего снижения отношения экстрагент/экстракт.

Работа выполнена в рамках договоров о НИР № 393/22 от 21.03.2022 г. и № 397/23 от 14.06.2023.