

**СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ И НЕФТЕХИМИИ**

Д.Г. Филенко, М.Н. Дадашев, В.А. Винокуров (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина), Е.Б. Григорьев (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

Серьезное отставание отечественных технологий в добывающих и перерабатывающих отраслях промышленности связано не только с материальными и финансовыми проблемами, но и с отсутствием должного внимания со стороны технологов-производственников и чиновников к революционным достижениям науки и техники, способным коренным образом изменить их технологическое оформление. К числу таких направлений можно отнести сверхкритическую флюидную технологию. Научные исследования в этой области впервые были предприняты около 100 лет назад [1]. В 30–40-х гг. прошлого века на основе их результатов были сделаны предположения о важной роли сверхкритических флюидов (растворителей) в формировании различных пород, образовании и миграции нефти и газа [2]. Ряд работ был посвящен теоретическим основам термодинамики и фазового поведения чистых, бинарных и сложных систем в широком диапазоне параметров состояния, включая критическую область [3, 4].

Первые лабораторные установки для сверхкритической флюидной технологии появились только в начале 80-х гг. прошлого столетия [5]. В табл. 1 приведены критические параметры состояния веществ, чаще всего используемых в исследованиях и на практике в качестве растворителей [6].

Сверхкритическая флюидная экстракция представляет собой новый технологический процесс, основанный на уникальных свойствах растворителей в сверхкритическом состоянии экстрагировать из различных твердых или квазитвердых пористых структур растворимые компоненты. Изменение теплофизических свойств веществ (температуры, давления, плотности, вязкости, коэффициентов диффузии и поверхностного натяжения), насыщающих твердую пористую среду, приводит к уникальным явлениям, особенно когда эти вещества приближаются к критической точке на границе раздела фаз *жидкость – газ* или *жидкость – жидкость*.

В этой точке аномально резко изменяются как термодинамические, так и транспортные свойства системы, что, в свою очередь, при-

водит к качественным и количественным изменениям характера и механизма течения флюидов в различных пористых средах.

Таблица 1

Критические параметры состояния некоторых растворителей

Растворитель	Критические параметры		
	температура $T_c, ^\circ\text{C}$	давление $P_c, \text{МПа}$	плотность $\rho_c, \text{кг/м}^3$
Диоксид углерода	31,3	7,29	468
Аммиак	123,3	11,13	235
Вода	374,4	22,65	322
Метанол	240,5	7,89	278
Этанол	243,4	6,30	276
Изопропанол	235,2	4,70	274
Этан	32,4	4,83	203
Пропан	96,8	4,20	217
<i>n</i> -Бутан	152,0	3,75	225
<i>n</i> -Пентан	196,6	3,33	232
<i>n</i> -Гексан	234,2	2,96	234
Бензол	288,9	4,83	302
Хлортрифторметан	28,8	3,90	579
Оксид азота	36,5	7,14	450
Диэтиловый эфир	193,6	3,63	265

Например, вблизи критической точки поведение межфазного натяжения σ и относительной разности плотностей $\Delta\rho$ сосуществующих фаз описывается степенными законами:

$$\sigma = \sigma_0 t^\mu; \quad (1)$$

$$\Delta\rho = B_0 t^\beta; \quad (2)$$

где σ_0 , B_0 – неуниверсальные критические амплитуды, характеризующие систему; $\Delta\rho = (\rho - \rho_c)/\rho_c$ – относительная приведенная плотность; ρ , ρ_c – плотность абсолютная и критическая соответственно; $t = (T - T_c)/T_c$ – относительная приведенная температура; T – температура; T_c – критическая температура; $\mu = 1,26$; $\beta = 0,36$ – неклассические универсальные критические показатели [7, 8].

Коэффициент межфазного натяжения определяет характер внутрипластовых течений. Поэтому проблемы растворения и извлечения углеводородного сырья из пористой среды при условиях, близких к критическим, связаны с необходимостью более глубокого понимания механизма течения флюидов и смесей и управляющего воздействия коэффициента межфазного натяжения. Процесс вытеснения нефти из

пластов и механизм течения флюидов и смесей в пористой среде тесно связаны с аномальными эффектами, которые наблюдаются в критической области фильтрующихся смесей. Сильное влияние на процессы, происходящие при фильтрации критических флюидов в пористых средах, оказывает явление смачиваемости (фазовый переход). Например, в результате контакта двух несмешивающихся веществ (*вода – нефть*) с твердой стенкой (поверхностью пор) вблизи критической точки на границе раздела фаз наблюдается явление полной смачиваемости.

Межфазные силы, действующие на систему *вода – нефть*, определяют значение контактного угла θ (рис. 1):

$$\cos\theta = (\theta_{WB} - \theta_{WH})/\theta_{HB}, \quad (3)$$

где θ_{WB} , θ_{WH} , θ_{HB} – коэффициенты поверхностного натяжения соответственно между стенкой и водой, стенкой и нефтью, нефтью и водой.

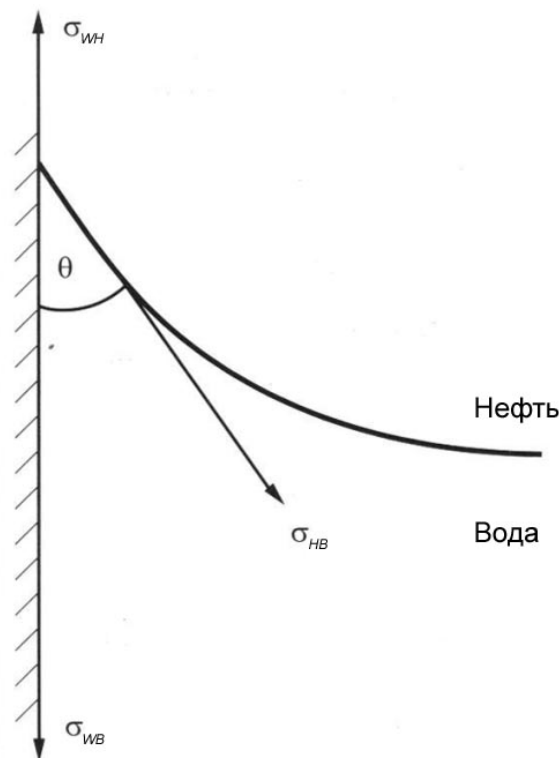


Рис. 1. Схема распределения сил на границе раздела фаз вода – нефть

При приближении T_c к критической точке (КТ) для межфазных течений имеем:

$$\begin{aligned} \theta_{WB} - \theta_{WH} &\sim t^{0,26}, \\ \theta_{HB} &\sim t^{1,26}. \end{aligned}$$

С учетом этого выражение (3) принимает следующий вид:

$$\cos\theta \sim t^{-1}.$$

Следовательно, $\cos\theta$ обращается в единицу при температуре $T = T_w$, т.е. $\theta = 0$; при этом наступает явление полного смачивания (T_w – температура на поверхности твердой стенки).

Другой важный фактор, определяющий течение растворителей в пористых структурах, – взаимосвязь между капиллярными, гравитационными и вязкостными силами. Соотношение, определяющее степень влияния капиллярных и гравитационных сил, представляет собой безразмерное число Бонда – N_B :

$$N_B = g\Delta\rho R^2/\sigma, \quad (4)$$

где g – ускорение силы тяжести; R – характерный масштаб длины.

С учетом выражений (1) и (2) выражение (4) примет следующий вид:

$$N_B = g(B_0 R^2/\sigma_0)t^{\beta-\mu}. \quad (5)$$

Очевидно, что при приближении к КТ $T \rightarrow T_c$ и число Бонда неограниченно растет, т.к. $\beta - \mu = -0,9 < 0$. Следовательно, при подходе к КТ режим течения, при котором доминируют капиллярные силы, переходит в режим, при котором доминируют силы гравитационные. Соотношение между капиллярными и вязкостными силами определяется капиллярным числом N_k :

$$N_k = \eta v/\sigma, \quad (6)$$

где η – вязкость извлекаемой фазы; v – скорость Дарси.

Учитывая, что вблизи КТ [9] $\eta = \eta_0 t^{-\psi}$ (где η_0 – неуниверсальная критическая амплитуда; $\psi = 0,0345$ – универсальный критический индекс вязкости) и $\sigma = \sigma_0 t^\mu$, из выражения (6) получаем:

$$N_k = (\eta_0/\sigma_0)v t^{-\psi-\mu}. \quad (7)$$

Как видно из выражений (5) и (7), при приближении к КТ межфазное натяжение уменьшается, а роль гравитационных и вязкостных сил усиливается.

Таким образом, учет критических аномалий теплофизических свойств фильтрующихся флюидов и смесей позволяет на качественно новом уровне исследовать механику течения и динамику извлечения в пористых средах. Использование сверхкритических флюидов для извлечения углеводородного сырья из пористой среды, а также управление характером смачиваемости путем приближения системы к окологривитическому состоянию позволяют разработать принципиально новый способ извлечения трудноизвлекаемого углеводородного сырья из недр [10].

Такое технологическое решение может быть реализовано путем целенаправленного воздействия (теплого или посредством добавления ПАВ¹) на пласт, которое приводит к образованию в недрах областей окологкритических флюидных смесей с заранее известными свойствами. Например, путем изменения концентрации закачиваемого в пласты флюида можно регулировать критические параметры образующихся в них смесей. Таким образом, зная термодинамические условия в пласте и физико-химические свойства нефти, можно регулировать величину межфазного натяжения, управлять характером смачивания и растворяющей способностью растворителя.

Как показывают многочисленные эксперименты и теоретические расчеты, растворяющая способность сверхкритических флюидов аномально высока. Например, тяжелые углеводороды неограниченно растворяются в сверхкритической воде [11]. Основной проблемой в процессе экстрагирования является выбор оптимального растворителя, определяющего эффективность технологического процесса, качество и конкурентоспособность извлекаемого продукта.

Сверхкритические растворители по сравнению с обычными имеют значительно более высокий коэффициент диффузии, низкие коэффициенты поверхностного натяжения и вязкости. Их растворяющая способность может изменяться в чрезвычайно широком диапазоне при изменении давления и температуры, а сами они могут легко регенерироваться из раствора вследствие высокой летучести. Указанные свойства дают возможность принципиальным образом изменять технологию многочисленных процессов добычи и переработки нефти, а также нефтехимических производств.

Рассмотрим эту возможность на примере использования диоксида углерода, характеризуемого относительно мягкими условиями достижения сверхкритического состояния ($p_c = 7,35$ МПа; $T_c = 31,3$ °С; $\rho_c = 468$ кг/м³), безопасностью (нетоксичен, негорюч) и практически неисчерпаемыми ресурсами.

Общее представление о растворяющей способности сжатых газов и условий, при которых она проявляется, может быть получено из рассмотрения диаграмм зависимости плотности диоксида углерода от температуры и давления. Вблизи критической точки на границе раздела фаз небольшие изменения давления или температуры вызывают значительные изменения плотности без образования жидкой фазы.

¹ Поверхностно-активные вещества.

Растворяющую способность можно рассматривать как результат сильного межмолекулярного взаимодействия при создании плотной упаковки молекул растворителя вокруг молекулы растворенного вещества. Этот эффект непосредственно связан с плотностью жидкости. Все это свидетельствует о росте растворяющей способности сверхкритического флюида с увеличением как давления, так и температуры.

Если раствор в сверхкритическом состоянии подвергнуть изотермической декомпрессии до давления ниже 5 МПа, то растворяющая способность растворителя резко снизится. Растворенные компоненты будут осаждаться в виде отдельной фазы, а растворитель – свободно отделяться благодаря высокой летучести, что позволит повторно использовать его в цикле. На этом принципе и основан процесс сверхкритической флюидной экстракции.

В табл. 2 приведены показатели растворимости соединений различных классов в диоксиде углерода, находящемся в сверхкритическом состоянии. Характеризуя относительную растворимость органических соединений в диоксиде углерода, приведем пример с нафталином. Его растворимость в газообразном диоксиде углерода равна нулю, в жидком – единицы г/л, а в сверхкритическом – более 400 г/л.

Таблица 2

Растворимость соединений различных классов
в сверхкритическом диоксиде углерода

Класс соединений	Растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода
Кислородсодержащие низкой или средней молекулярной массы (кетоны, простые эфиры, спирты, сложные эфиры и альдегиды)	Растворимы
Неполярные низкой молекулярной массы (парафины, олефины, терпены и другие углеводороды)	»
Полярные низкой молекулярной массы (низшие карбоновые кислоты)	»
Хлорофилл, каратиноиды, сахара, аминокислоты, бóльшая часть неорганических солей	»
Алкалоиды	»
Вода (при 20 °С)	0,1 %

К числу несомненных достоинств диоксида углерода как растворителя относятся: взрывобезопасность и негорючесть, химическая инертность, отсутствие токсичных отходов, достаточно низкие критические параметры (давление и температура), низкая полярность, доступность и дешевизна, высокая скорость экстракции (из-за большой диффузионной способности), что в полной мере отвечает основным требованиям, предъявляемым к растворителям.

В пределах соединений одного класса с ростом молекулярной массы растворимость уменьшается. Диоксид углерода, тем не менее, нельзя отнести к числу универсальных растворителей. В лабораторной и промышленной практике достаточно большое распространение в качестве растворителей получили и другие соединения: этилен, пропан и вода в сверхкритическом состоянии.

Несмотря на отсутствие систематических данных о закономерностях физико-химического поведения сверхкритических растворителей, основные направления их практического использования уже определены. К их числу можно отнести следующие.

Применение сверхкритической экстракции в процессах добычи и переработки нефти и газа

Повышение нефтеотдачи пласта – одна из актуальных и сложных проблем. Тепловые и физико-химические методы интенсификации этого процесса (закачка горячей воды или пара, внутрислоевого горения, применение ПАВ) оказываются все менее эффективными, дорогими и экологически небезопасными. Разработка сверхкритической флюидной технологии позволит решить указанную проблему, а также послужит основой для создания высокоэффективных безотходных технологий фракционирования нефти и деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков с целью получения полезных углеводородных компонентов и ценных металлов. Аномально высокая растворяющая способность растворителей в сверхкритических условиях способствует максимальному извлечению нефти из пластов с различной пористостью и проницаемостью.

Известно, что в нефтяные пласты для третичного извлечения нефти обычно вводят легкие углеводороды: метан, пропан, смесь метана, этана, пропана и бутана. Альтернативой большому количеству дорогих углеводородов в качестве растворителей может служить диоксид углерода в сверхкритическом состоянии. Его к тому же можно вводить в большее число пластов и при меньшем давлении. Ограниченность мировых запасов нефти обуславливает необ-

ходимость широкого вовлечения в переработку тяжелых нефтей, отличающихся большим содержанием асфальтенов и смол [12]. Энергетические потребности этого процесса существенно меньше, чем обычной экстракции, требующей более высокого соотношения гидромодуля *растворитель – нефть*.

Деасфальтизация тяжелых нефтяных остатков

В классическом варианте деасфальтизации для удаления высокомолекулярных асфальтенов используют жидкий пропан при температуре 60 °С и давлении 3,5 МПа. В отличие от процесса, проводимого в жидкой фазе, при использовании сверхкритической пропан-пропиленовой смеси (100 °С, 11 МПа) отпадает необходимость в полном испарении экстрагента на стадии отделения продуктов. Регенерация растворителя вносит наибольший вклад в водо-, тепло- и энергопотребление установок, поэтому чрезвычайно важно добиться снижения удельных затрат.

Особенность сверхкритической экстракции состоит в возможности избирательного извлечения целевых компонентов, что позволит снизить соотношение *экстрагент – нефть* при повышении эффективности процесса.

Выделение металлов из тяжелых нефтяных остатков

Сверхкритическая деасфальтизация нефтяных остатков позволяет одновременно решить проблему выделения ванадия и никеля, присутствующих в нефти в виде порфиринов. Последние являются структурными аналогами дыхательных пигментов растений (хлорофилл) и животных (гемины) – наиболее вероятных источников этих соединений.

Известно, что содержание никеля и ванадия в тяжелых нефтях и нефтяных битумах достигает 1000 г/т и более, причем эти металлы концентрируются в смолисто-асфальтеновой части нефтей [13]. Авторами статьи установлено, что при использовании в качестве растворителя пропана в сверхкритическом состоянии при давлении 7 МПа и температуре около 150 °С удастся увеличить концентрацию ванадия в асфальтенах в 10–15 раз и получить таким образом концентрат, пригодный для дальнейшей переработки.

Сверхкритические растворители в нефтехимии

Особый интерес представляет поведение в сверхкритической области воды, изменение фазового поведения которой обусловлено ослаблением водородных связей.

Чрезвычайно привлекательно использование сверхкритической флюидной технологии при получении ультратонких порошковых материалов. Эти материалы с частицами размером несколько нанометров относятся к числу наиболее перспективных для технологии XXI в. благодаря своим необычным физическим и химическим свойствам. Одна из основных стадий их приготовления – осушка, в ходе которой вода и растворитель должны удаляться с поверхности порошка. В процессе осушки (вследствие чрезвычайно малых размеров частиц) неизбежно их агрегирование, связанное с наличием границы раздела фаз *газ – жидкость* (при испарении растворителя) и большого поверхностного натяжения. Чтобы избежать этого эффекта, можно использовать сверхкритическую жидкостную экстракцию (осушку). Многие газы в этом состоянии имеют большую плотность и способны хорошо растворять воду, т.к. отсутствие межфазной поверхности позволяет избежать агрегирования частиц.

Регенерация отработанных смазочных масел

Как известно, смазочные материалы (как свежие, так и отработанные) являются одним из источников загрязнения био-, гидро-, лито- и атмосферы [14]. Традиционные способы регенерации отработанных моторных масел имеют существенные недостатки: сложность и трудоемкость технологического процесса, использование дорогих и вредных для животного и растительного мира растворителей (например, серной кислоты), техногенное воздействие на окружающую среду. Все это диктует необходимость создания новых, более эффективных, экологически безопасных и экономически рентабельных технологий.

Обнадеживающие результаты получены при регенерации отработанных моторных масел методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием в качестве растворителей пропана и диоксида углерода. В последнем случае при проведении процесса в нестационарном режиме получено до 80 % светлых масляных фракций (экстракта), близких к базовым маслам [15, 16].

Некоторые характеристики моторных масел, отработанных и регенерированных методом сверхкритической экстракции диоксидом углерода, приведены в табл. 3. Как видно, после регенерации основные показатели масла – плотность, вязкость, температура вспышки, содержание воды и серы, а также зольность – снижаются. Полностью исчезают механические примеси, тяжелые металлы практически отсутствуют.

Таблица 3

Характеристики моторных масел, отработанных и регенерированных методом сверхкритической экстракции диоксидом углерода

Показатели	Масло	
	отработанное	регенерированное
Плотность при 20 °С, кг/м ³	912	880
Вязкость при 38 °С, мм ² /с	59,3	6,2
Температура вспышки, °С	103,5	94,7
Содержание: воды, % об.	4,50	0,01
механических примесей, % об.	0,80	–
серы, % мас.	0,36	0,20
Зольность, % мас.	1,980	0,005

Таким образом, используя уникальные свойства растворителей в сверхкритическом состоянии, можно создавать новые высокоэффективные технологии для контроля и очистки окружающей среды, а разработка новых, экологически безопасных и энергоресурсосберегающих технологий добычи и переработки нефти на основе мировых достижений науки и техники – важный шаг к предотвращению глобального экологического кризиса. Переход к новым методам и перспективным технологиям комплексной переработки и безопасной утилизации ценных вторичных сырьевых ресурсов будет способствовать расширению сырьевой базы перерабатывающих предприятий, снижению себестоимости и получению высококачественной продукции, конкурентоспособной на мировом рынке.

Список литературы

1. Анисимов М.А. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ / М.А. Анисимов, В.А. Рабинович, В.В. Сычев. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 190 с.
2. Хат В.Е. Флюидодинамический фактор в тектонике и нефтегазоносности осадочных бассейнов / В.Е. Хат. – М.: Наука, 1989. – 239 с.
3. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: пер. с англ.; под ред. В.С. Бескова / С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – Ч. 1. – 304 с.
4. Киселев С.Б. Теплофизические свойства и уравнение состояния веществ в критической области / С.Б. Киселев. – М.: МИНГ, 1990. – 190 с.
5. Williams D.T. Extraction with Supercritical Gases // Chem. Eng. Sci. – 1981. – V. 36. – № 11. – P. 1769–1788.

6. Дадашев М.Н. Сверхкритическая экстракция в нефтепереработке и нефтехимии / М.Н. Дадашев, Г.В. Степанов // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – № 1. – С. 13–16.
7. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М.А. Анисимов. – М.: Наука, 1987. – 271 с.
8. Ма Ш.К. Современная теория критических явлений: пер. с англ. / Ш.К. Ма. – М.: Мир, 1980. – 289 с.
9. Rabinovich V.A. Transport properties of fluids near the critical point / V.A. Rabinovich, I.V. Abdulagatov. – N.Y.: Begeel House Inc., 1995. – P. 195.
10. Радаев А.В. Влияние термобарических условий в однородном пласте на вытеснение маловязкой нефти сверхкритическим диоксидом углерода / А.В. Радаев, Н.Р. Батраков, А.А. Мухамадиев, А.Н. Сабирзянов // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2009. – Т. 4. – № 3. – С. 7–15.
11. Горбатый Ю.Е. Сверхкритическое состояние воды / Ю.Е. Горбатый, Г.В. Бондаренко // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2007. – Т. 2. – № 2. – С. 5–19.
12. Курочкин А.К. Синтетическая нефть. Безостаточная технология переработки тяжелых российских нефтей на промыслах / А.К. Курочкин, С.Л. Топтыгин // Сфера Нефтегаз. – 2010. – № 1. – С. 92–105.
13. Гумеров Ф.М. Перспективы использования суб- и сверхкритических экстрагентов для извлечения металлов из битумов и высоковязких нефтей / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова и др. // Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5. – № 1. – С. 9–15.
14. Скуратов М. Отработанные масла и экология / М. Скуратов // Основные средства. – 2004. – № 1. – // www.os1.ru/article/service/2004_01.
15. Дадашев М.Н. Регенерация отработанных моторных масел / М.Н. Дадашев, В.А. Винокуров // Химия и технология топлив и масел. – 1993. – № 5. – С. 31–36.
16. Евдокимов А.Ю. Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров / А.Ю. Евдокимов, И.Г. Фукс, Л.Н. Багдасаров. – М.: Экохимт, 1992. – 120 с.