

Сверхкритические флюиды и СКФ-технологии

Фарид Гумеров, д.т.н.

Рафинат Яруллин, генеральный директор ОАО «Татнефтехиминвест-Холдинг»

Технологии, основанные на использовании сверхкритических флюидов (СКФ), несмотря на достаточно молодой возраст, успешно и активно используются во многих отраслях промышленного производства. В ряде случаев они незаменимы и являются основным способом промышленного производства. Экстрагирование СКФ представляет интерес и для нефтяников: при помощи обычного углекислого газа – побочного продукта многих технологий – можно добиться улучшения нефтеотдачи пластов, более полного извлечения битумов, а также решать экологические проблемы и многочисленные задачи полимерной химии и лакокрасочной отрасли.

Как все начиналось

Первые работы в области изучения сверхкритических газов были проведены Каньяром де ля Туром в начале XIX века, который обнаружил исчезновение фазовых границ при превышении определенной температуры. В 1869 году последовали дальнейшие исследования Эндрюсом сверхкритических газов на примере бинарных смесей углекислый газ – азот. Спустя некоторое время в работах, опубликованных Хеннейем и Хогартом в 1879 и 1880 годах, уже описывались уникальные растворяющие способности сверхкритических газов для твердых веществ. Пионером же в разработке термодинамической концепции сверхкритического состояния систем с одним и двумя компонентами был великий голландец – Ван дер Ваальс.

Так было положено начало систематическим исследованиям явлений, имеющих место в диапазоне термодинамической критической точки. Однако первый этап

исследований не привел к каким-либо заметным практическим результатам, поскольку дальнейшая работа могла быть осуществлена только при наличии технического оборудования, способного создавать и поддерживать соответствующие параметры давления и температуры.

Некоторый всплеск интереса в области сверхкритических флюидов отмечался в 30-х годах XX века, когда в США были опубликованы патенты с описанием методов разделения высокомолекулярных смесей, противоточной экстракции нефти (для разделения на фракции) и очистки жирных масел. Тогда же Грольц предложил фракционирование натуральных и синтетических масел, однако широкого практического применения данные работы не нашли.

В пятидесятые годы XX века в Советском Союзе предложил метод фракционирования сырого масла, экстракции горного воска и получения ланолина из шерсти. Исследования представляли определенный интерес, но мощным толчком для развития СКФ-технологий стали работы Цозеля (Институт Макса Планка по исследованиям угля), именно они привели к проведению в 1978 году первого симпозиума в Эссене, темой которого стала – экстракция сверхкритическими газами. С тех пор такие форумы проводятся в различных странах практически ежегодно, причем на них обсуждаются самые разнообразные физико-химические, технологические и практические аспекты.

Заметим, что в XX веке работы ученых в этом направлении четырежды были удостоены Нобелевских премий (Л. Онзагер, Л. Ландау, К. Вильсон, П. Де Жен).

СКФ и их свойства

Сверхкритические флюиды представляют собой нечто среднее между жидкостью и газом. Они могут сжиматься как газы (обычные жидкости практически несжимаемы) и способны растворять твердые вещества, что газам не свойственно. Так, сверхкритический этанол (при температуре выше 234°C) легко растворяет некоторые неорганические соли (CoCl₂, KBr, KI). Диоксид углерода, низший оксид азота, этилен и некоторые другие газы в состоянии СКФ приобретают способность растворять многие органические вещества. Свойства сверхкритического CO₂ как растворителя можно регулировать – при повышении давления его растворяющая способность резко увеличивается. При этом сверхкритические флюидные экстракционные процессы, традиционно реализуемые в виде замкнутых экстракционных циклов (с минимальными выбросами экстрагента в окружающую среду), не являются новыми генераторами CO₂. Они лишь используют диоксид углерода, как правило, являющийся побочным продуктом других технологических процессов. Тем самым, СКФ-технологии снижают объемы выбросов CO₂ в атмосферу

Сверхкритические флюиды

Сверхкритические вещества – сверхкритические флюиды – форма агрегатного состояния вещества, в которую способны переходить многие органические и неорганические вещества при достижении определенной температуры и давления.

и не способствуют развитию парникового эффекта и изменению климата на Земле.

Заметим, что именно диоксид углерода, диаграмма состояния которого представлена на рис. 1, нашел наибольшее распространение в качестве экстрагента в сверхкритических флюидных экстракционных процессах. Причиной тому послужили: инертность и нетоксичность, пожаро- и взрывобезопасность, дешевизна и доступность, удобные критические параметры и высокая летучесть диоксида углерода.

Сверхкритические флюиды, с одной стороны, обладают достоинствами жидких органических растворителей, а именно — высокими растворяющими способностями, а с другой, как это следует из таблицы 1, СКФ значительно менее вязки, нежели их аналоги в жидком состоянии, и это является бесспорным преимуществом использования СКФ с целью улучшения массообменных характеристик процессов. В целом, коэффициент диффузии в сверхкритических флюидах при условии бесконечного разбавления по величине на 1-2 порядка превосходит аналогичный показатель для жидкостей, что также является фактором интенсификации массообмена.

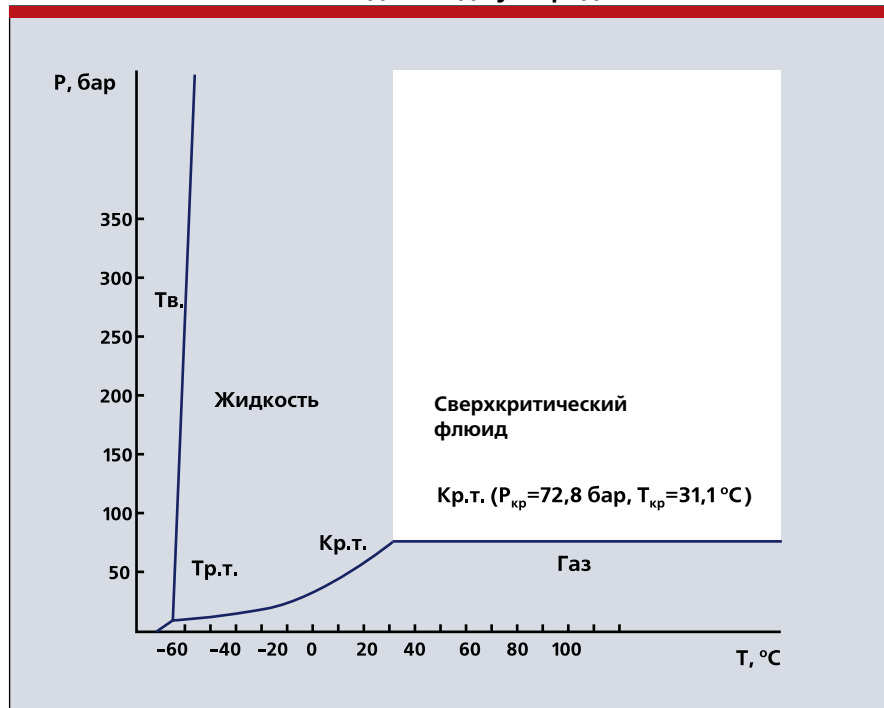
Более высокая селективность сверхкритических флюидных экстрагентов в сопоставлении с возможностями тех же органических растворителей объясняется характером изменения растворяющей способности СКФ при изменении давления и температуры.

Энергосберегающий характер сверхкритических флюидных технологий и процесса сверхкритической флюидной экстракции в частности, связан с тем, что вследствие сильной зависимости растворяющей способности сверхкритических флюидных сред от параметров состояния, полную регенерацию экстрагента можно осуществить путем изменения лишь температуры (или давления), не прибегая к реагентным методам или к дистилляции.

Основным недостатком сверхкритических растворителей считалась необходимость работы в режиме периодического процесса.

При использовании СКФ не всегда возможно повышение производительности за счет увеличения объема аппарата, поскольку создание больших емкостей, вы-

Рис. 1. Различные состояния диоксида углерода



держивающих давление, близкое к 10 МПа — задача технически трудная. Однако для некоторых процессов химической технологии удалось разработать непрерывные технологии.

СКФ-технологии

Сверхкритические флюиды стали широко использовать только с 1980-х годов, когда общий уровень развития индустрии позволил сделать установки для получения СКФ широко доступными. С этого момента началось интенсивное развитие сверхкритических технологий. В первую очередь исследователи сосредоточили внимание на высокой растворяющей способности СКФ — на фоне традиционных методов использования сверхкритических флюидов оказалось очень эффективным. СКФ — это не только хорошие растворители, но и вещества с высоким коэффициентом диффузии, т. е. они легко проникают в глубинные слои различных твердых веществ и материалов.

Наиболее широко стали применять сверхкритический CO₂, который занял лидирующие позиции в мире сверхкритических технологий, поскольку обладает целым комплексом преимуществ. Перевести его в сверхкритическое состояние достаточно легко (t_{кр} — 31 °С, P_{кр} — 73,8 атм), кроме того, он не токсичен, не горюч, не взрывоопасен и к тому же дешев и доступен. С точки зрения любого технолога CO₂ является идеальным компонентом любого процесса. Особую привлекательность ему придает то, что он является составной частью атмосферного воздуха и, следовательно, не загрязняет окружающую среду. Сверхкритический CO₂ можно считать экологически абсолютно чистым растворителем.

На рис. 2 представлена принципиальная схема сверхкритического компрессорного изотермического (Тэ=Тс) экстракционного цикла. В случае жидкостного цикла схема дополняется теплообменными устройствами, обеспечивающими перевод экстрагента в жидкую и сверхкритическую фазы соответственно, до и после жидкостного насоса.

Возможности применения сверхкритических газов для разделения веществ охватывают процессы обработки угля, нефтепродуктов, большую область получения натуральных веществ, включая специальные способы применения: обессоливание морской воды, разделение смесей этанола-вода, регенерация адсорбентов.

В последнее время сверхкритические флюиды нашли применение в области обработки полимеров (с целью разделения моно-, олиго- и собственно полимеров), создания наночастиц, синтеза и получения

Таблица 1. Физические свойства некоторых растворителей

Растворитель	CO ₂	CO ₂	н-Гептан	Хлороформ	Циклогексан	Толуол
T/T _{кр}	1,03	1,03	0,58	0,58	0,57	0,53
P, бар	85	160	1	1	1	1
ρ/ρ _{кр}	0,86	1,7	2,87	2,90	2,78	2,90
η, мП	320	700	3000	4600	7000	4700
D _б ·10 ⁵ см ² /сек	27	15	4,1	3,6	2,4	3,2
δ (кал/см ³) ^{0,5}	5,5	6,8	7,4	9,3	8,2	8,9

δ — параметр растворимости; D_б — коэффициент диффузии бензола в приведенных растворителях.

биоматериалов, импрегнации и создании микропористых материалов, экстракции металлов и т. д.

Таким образом, сверхкритические флюидные технологии далеко не ограничиваются экстракционными процессами, а включают процессы сушки по сверхкритической траектории, диспергирования и импрегнации (пропитки пористых матриц) с рабочими средами в сверхкритическом флюидном состоянии. Имеются возможности применения СКФ в качестве сред для осуществления химических реакций. Не менее результативна сфера применения сверхкритической флюидной хроматографии.

Промышленная реализация СКФТ

Одной из первых обратилась к новой технологии фармацевтическая промышленность, поскольку СКФ позволяли наиболее полно выделять биологически активные вещества из растительного сырья, сохраняя неизменным их состав. Новая технология полностью соответствовала современным санитарно-гигиеническим нормам производства лекарственных препаратов. Кроме того, исключалась стадия отгонки экстрагирующего растворителя и последующей его очистки для повторных циклов. В настоящее время организовано производство некоторых витаминов, стероидов, других препаратов по такой технологии.

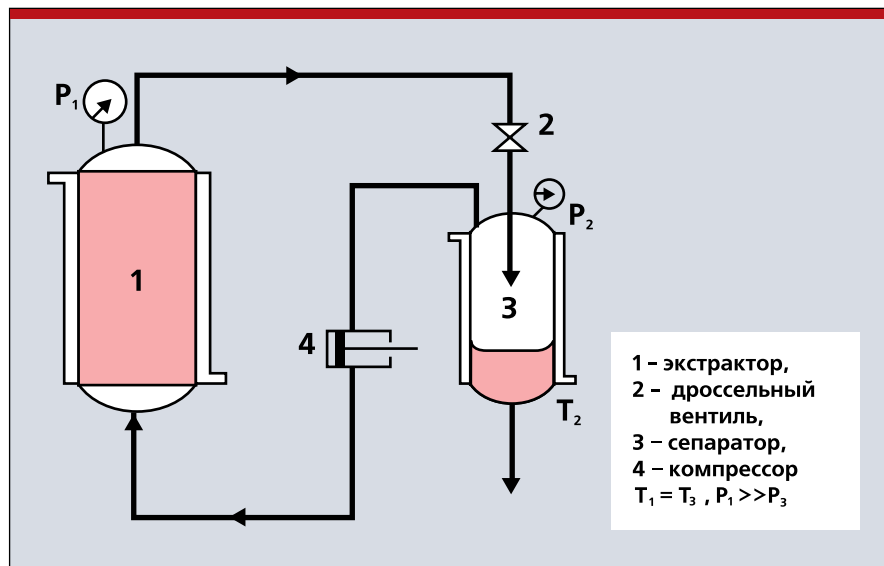
В конце XX столетия СКФ-технологии стали активно внедряться в такие отрасли как нефтедобыча, нефтепереработка и нефтехимия. К сожалению СКФ-технология в отечественной нефтепереработке представлена только на Ново-Уфимском НПЗ: в установке пропановой деасфальтизации предусмотрена регенерация экстрагента в сверхкритических условиях.

В результате расход водяного пара снизился в 1,7–2,1 раза, топлива в 1,1–1,5 раза, воды в 1,5–2,6 раза. При этом общие энергозатраты снизились в 1,5–1,1 раза, а капитальные затраты на реконструкцию окупилась менее чем за год.

Увеличение нефтедобычи

В связи с быстрыми темпами выработки активной части запасов легкой нефти резко возрос интерес к методам увеличения нефтеотдачи пластов. И если в 70–80 годы XX века число проектов, реализованных в полевых условиях и направленных на решение проблемы увеличения нефтеотдачи пластов через нагнетание смешивающихся углеводородных растворителей, «инертных» газов и диоксида углерода было сопоставимо (рис. 3), то в конце XX и начале XXI столетия только метод нагнетания CO_2 имеет более устойчивую тенденцию роста. Эффективность применения CO_2 для повышения нефтеотдачи пластов доказана не только экспериментальными и теоретическими работами многочисленных

Рис. 2. Принципиальная схема сверхкритического компрессорного изотермического экстракционного цикла



исследователей, но и результатами промышленных испытаний и реализаций. Мировые объемы нефти, которые обречены быть добытыми методами третичной добычи, весьма внушительны, и составляют по разным оценкам от 304 до 377 млрд баррелей. И именно это является убедительным основанием для повышенного интереса к CO_2 с целью увеличения нефтеотдачи пластов.

Заметим, что с середины восьмидесятых годов прошлого столетия по настоящее время объемы целевым образом производимого в США диоксида углерода выросли в 7 раз, а расходы лишь министерства энергетики на показательные проекты в шести штатах в 1993–2003 годы составили около 100 млн долларов. В 2004 году в США доля нефти, дополнительно добытой с помощью CO_2 , составила 206 тыс. баррелей в день (рис. 4), что составило 4 % нефтедобычи в целом.

По прогнозам министерства энергетики США, добыча нефти с использованием нагнетания CO_2 в пласт может увеличиться в 2–4 раза соответственно в 2010–2020 годах.

Вытеснение нефти при помощи CO_2 может быть рентабельным даже при цене получаемой нефти в 18 долларов за баррель. Дальнейшему снижению себестоимости процесса способствуют рост интереса и совершенствование соответствующей техники и технологических процедур. За последние два десятилетия себестоимость производимого промышленностью CO_2 снизилась на 40 %.

Не стоит забывать, что технология увеличения нефтеотдачи пластов при помощи CO_2 позволяет параллельно решать проблему консервирования огромного количества выделяемого промышленностью CO_2 , тем самым еще более снижая себестоимость процесса за счет финансовых средств экофонда.

Очистка нефтяных фракций

Еще в 1956 году компания Keri Mc Gee (США) продемонстрировала промышленную реализацию и рентабельность процесса ROSE (Residium Oil Supercritical Extraction), предназначенного для очистки тяжелых нефтяных фракций от асфальтенов и смол. С тех пор он является основным в странах с передовой технологией. В этом случае процесс регенерации экстрагента традиционно следует за сохранившимся процессом жидкостной экстракции, но реализуется не через выпаривание и конденсацию, а лишь благодаря переводу раствора деасфальтизата в пропане сверхкритическое флюидное состояние. Причиной расщепления при переводе раствора в СКФ состояние является то, что при соответствующих этому состоянию параметрах (120–130°C, 40–50 бар) растворимость деасфальтизата в пропане становится ничтожно малой.

По различным оценкам и для различных вариантов реализаций стоимость энергоносителей в традиционном и ROSE процессах соотносятся как 2,5/1–3,5/1. А инвестиции, необходимые на создание ROSE - установки, к примеру, мощностью 5000 барр./день по сырью, составляют лишь 15–25 % от необходимых в традиционном процессе.

Если 1981 год в США был отмечен запуском нескольких предприятий мощностью в 20 тыс. барр./день каждая, то сегодня одна компания Halliburton KBR располагает установками общей мощностью, превышающей 500 тыс. баррелей в неделю.

Не менее успешна в этом вопросе технологическая политика таких стран, как Великобритания, Италия, Франция, Япония и другие. В этих случаях процесс деасфальтизации представлен такими модификаци-

Рис. 3. Численность промышленных реализаций, направленных на решение проблемы УНП, в рамках различных подходов (США)

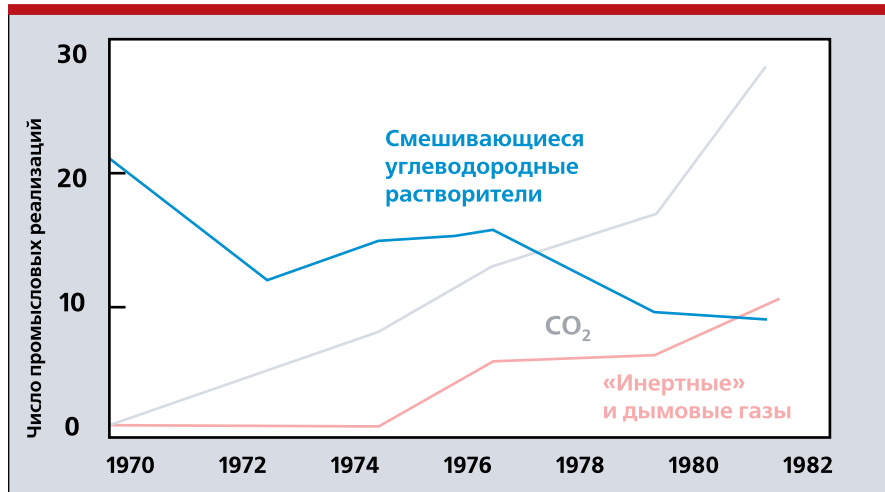
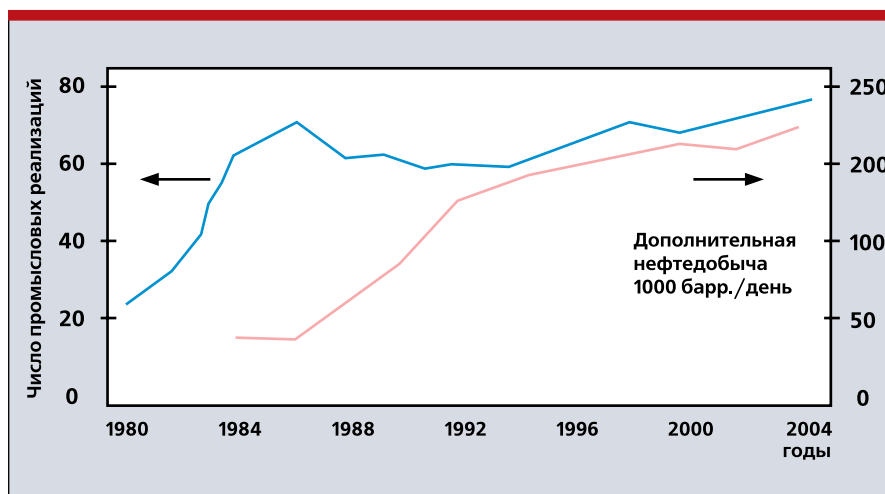


Рис. 4. Численность промышленных реализаций, направленных на решение проблемы УНП с использованием CO₂, и дополнительно добываемая этим методом нефть



ями, как DEMEX, LEDA, Solvahl и некоторыми другими.

Разделение углеводородов

В химии и нефтехимии широко представлены технологии переработки водных растворов различных органических соединений и разделения смесей углеводородов. Общим для этих технологий, реализованных традиционно (в основе лежит дистилляционный процесс), является высокая энергозатратность.

В начале 90-х годов прошлого столетия в Японии в промышленном масштабе реализован процесс концентрирования водно-этанольного раствора с использованием сверхкритического флюидного экстракционного процесса (рис. 5). При этом в качестве экстрагента использован пропан.

Авторы процесса отмечают 50 % экономию энергии при сопоставлении с затратами, имеющими место в традиционном дистилляционном процессе.

Использование пропана обусловлено более высокими значениями коэффициента фазового распределения (КФР) этанола в системе «вода — этанол — сверхкритический пропан» и, соответственно, меньшей потребностью в экстрагенте, приходящейся на единицу перерабатываемого исходного сырья.

Показатели «пропановой» технологии превосходят результаты, полученные с использованием диоксида углерода. Соотношение масс «пропан : исходный водно-этанольный раствор», численно равное 3–4 (вместо 15 для системы «диоксид углерода : исходный водно-этанольный раствор») является основой для значимого энергосбережения, компактности массообменного оборудования и, в целом большей экономи-

ческой эффективности процесса концентрирования водно-этанольного раствора.

Традиционный дистилляционный процесс концентрирования водного раствора изопропанола, как и в случае с водно-этанольным раствором, чрезвычайно энергозатратен и ограничен в возможностях по причине наличия азеотропного состава (87,8 % вес.). Как следствие, и эта частная задача явилась объектом внимания многих исследователей с точки зрения установления возможности и целесообразности использования для целей концентрирования суб- и сверхкритического экстракционных процессов.

КФР изопропанола в системе «вода — изопропанол — сверхкритический диоксид углерода»кратно превышает аналогичный показатель для этанола.

Как следствие, в этом случае можно говорить о возможности результативного, в смысле экономической эффективности, использования CO₂ — экстракционного процесса. В таблице 2 приведены экономические показатели предприятий (с CO₂ — экстракционным и традиционным дистилляционными процессами в основе), предназначенных для концентрирования водного раствора изопропанола, мощностью по целевому продукту в 20 млн галлонов в год (около 76000 м³/год).

Исходная концентрация сырья составляла 40–42 % вес.

Проведение химических реакций

Широкий спектр технологий, в рамках которых сверхкритические флюидные среды представлены в качестве сред для осуществления химических реакций.

Так, японская компания Idemitsu Petrochemical освоила промышленный синтез бутанола-2 каталитическим присоединением воды к бутену-2 в среде сверхкритического бутана.

Мощность предприятия, получающего из этого бутанола-2 метилэтилкетон, в 1995 году составила 40 тыс. т/год. Японская корпорация Research Development Corporation реализовала эффективный процесс каталитического гидрирования CO₂ в среде сверхкритического диоксида углерода, приводящий к образованию муравьиной кислоты. При этом выход продукта в сверхкритических условиях по сравнению с традиционными увеличился в 250 раз. Речь идет о промышленной установке производительностью 800 т/год.

Корейская фирма Samnam Petrochemical Company в 2006 году ввела в действие промышленную установку по переработке водного стока производства терефталевой кислоты с использованием процесса сверхкритического водного окисления производительностью 36 т/день. Как результат, 99,9-процентное окисление углеводородов, имеющее место при длительности процесса

Рис. 5. Схема концентрирования водно-этанольного раствора с восстанавливающим и концентрирующим стадиями в экстракционной колонне

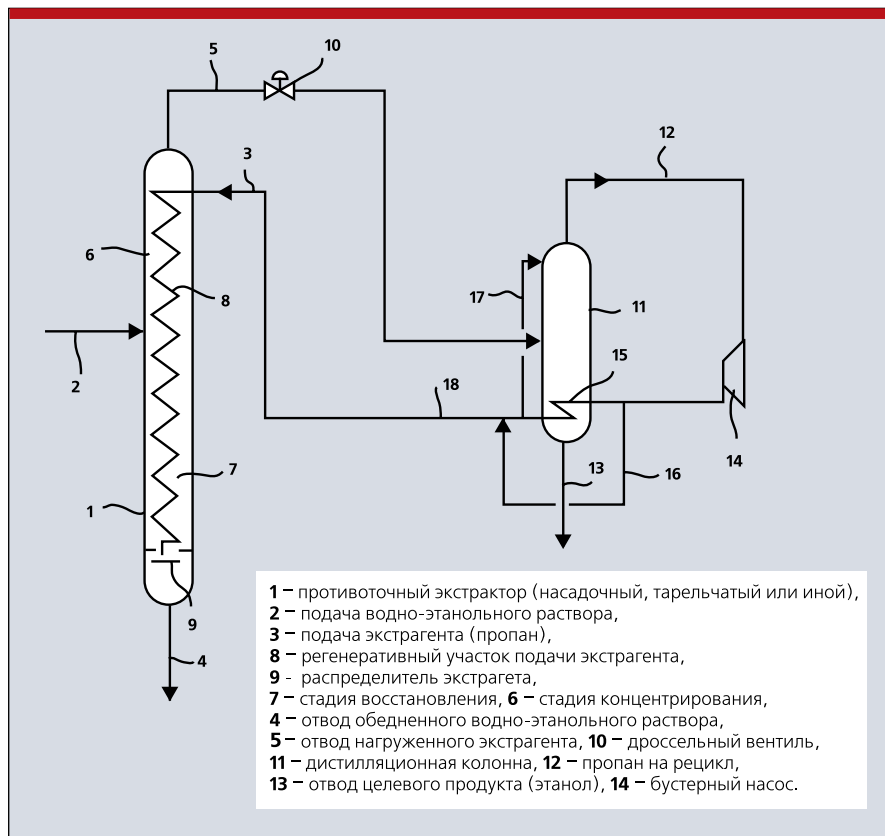


Таблица 2. Сравнение экономических показателей предприятий, предназначенных для концентрирования водного раствора изопропанола, в основе которых процессы CO₂-экстракции и дистилляции

Показатели	CO ₂ -экстракция, тэ=18°C, Pэ=60 бар	Дистилляция
Чистота продукта, %	98,7	98,5
Стоимость предприятия, тыс. долл.	3540	2500
Стоимость работы операторов, тыс. долл.	262	262
Стоимость водяного пара, долл./год	-	1400
Стоимость электроэнергии, тыс. долл./год	248	1,44
Стоимость охлаждающей воды, тыс. долл./год	32	340,56
Стоимость диоксида углерода, тыс. долл./год	30,5	-
Стоимость циклогексана, долл./год	-	69,12
Стоимость обслуживания предприятия, тыс. долл./год	70,8	50
Налоги и страхование, тыс. долл./год	70,8	50
Стоимость амортизации, тыс. долл./год	354	250
Полная стоимость функционирования предприятия, тыс. долл./год	1036,42	2432,12
Среднегодовая себестоимость продукции, долл./м ³	13,8	32,2

10 минут, дополняется более 90-процентным восстановлением кобальта и магния (в виде оксидов), ранее представленных в каталитической системе.

С использованием суб- и сверхкритических флюидных сред промышленно реализованы процессы полимерной химии (очистка исходных мономеров и полимеризация, очистка полимерных материалов от сопутствующих компонентов и их импрегнация; фракционирование полимеров, конверсия полимерных материалов и др.), лакокрасочной промышленности (получение порошковых покрытий, покраска синтетических волокон), деревообрабатывающей промышленности, решаются экологические проблемы (очистка сточных вод и почвы, в том числе и от тяжелых металлов и радионуклидов) и перерабатываются промышленные отходы (нефтяные шламы, отходы металлообрабатывающей промышленности).

Российские перспективы

В ноябре 2005 года в РФ был сформирован Консорциум СКФТ, объединивший 32 организации, занимающиеся исследованиями, проектированием оборудования и промышленной реализацией сверхкритических флюидных технологий. Президентом консорциума был избран академик РАН Валерий Лунин, декан химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Научная составляющая и промышленно-финансовая сторона деятельности Консорциума СКФТ РФ в Республике Татарстан представлены прежде всего научными группами Казанского государственного технологического университета (КГТУ), ОАО «Татнефтехиминвест-Холдинг» и Инвестиционно-венчурным фондом РТ.

В настоящее время в КГТУ проводятся исследования и разрабатываются СКФ-технологии:

- регенерации адсорбентов и катализаторов,
- производства катализаторов,
- выделения этилена из его водного раствора,
- получения биодизельного топлива,
- диспергирования материалов (в том числе до наноразмеров),
- увеличения нефтеотдачи пластов,
- очистки продукта синтеза салициловой кислоты,
- получения специальных масел и выделения сквалена из масла амаранта,
- разработки технологии обработки чайного сырья в целях интенсификации массоотдачи в водную фазу на этапе заваривания напитка и др.

О некоторых результатах этих исследований читайте в следующем номере. ■