

В. А. Низов

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ



УДК 622.323/.324: 536.4
ББК 33.36:22.317
Н61

Низов, В. А.

Н61 Сверхкритические технологии в нефтегазовой отрасли : монография / В. А. Низов. – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2020. – 116 с.: ил., табл.
ISBN 978-5-9729-0476-1

Дана общая характеристика свойств сверхкритических флюидов. Предложены методы использования сверхкритической воды для добычи углеводородов баженовской свиты и увеличения дебита скважин. Приведены примеры из отечественной практики. Рассмотрены возможности использования выведенных из эксплуатации нефтегазовых скважин для переработки стойких органических загрязнителей.

Для специалистов нефтегазовой отрасли, преподавателей, аспирантов и студентов нефтегазовых направлений подготовки.

УДК 622.323/.324: 536.4
ББК 33.36:22.317

ISBN 978-5-9729-0476-1

© Низов В. А., 2020
© Издательство «Инфра-Инженерия», 2020
© Оформление. Издательство «Инфра-Инженерия», 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Введение.....	5
ГЛАВА I. Сверхкритические флюиды. Физико-химические свойства и особенности структурных связей воды в суб- и сверхкритическом состоянии.....	8
ГЛАВА II. СКВ-процессы в природе и технике	31
ГЛАВА III. СКВ-технологии применительно к проблемам нефтеизвлечения на поздних стадиях разработки нефтегазовых месторождений.....	48
ГЛАВА IV. Гидрирование в пластовых условиях	72
ГЛАВА V. Переработка CO₂ с использованием автономных источников водорода и нефтегазодобывающих скважин.....	93
Заключение	107
Библиографические ссылки.....	108

ГЛАВА I

Сверхкритические флюиды.

Физико-химические свойства и особенности структурных связей воды в суб- и сверхкритическом состоянии

Критическая точка (точка K на фазовой диаграмме на *рис. 1*) относится к фазовому переходу второго рода. При этом изменение состояния вещества происходит непрерывным образом, разделяя докритическую область сосуществования жидкости и газа и сверхкритическую область, в которой нет различий между газом и жидкостью (сверхкритический флюид).

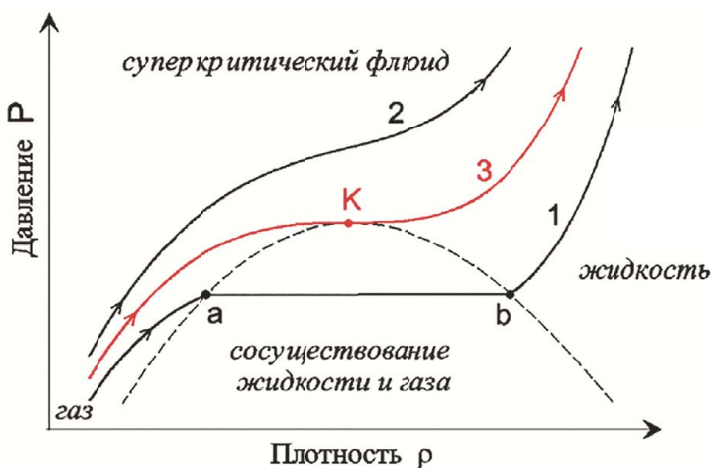


Рис. 1. Типичная фазовая диаграмма
для химически однородного (чистого) вещества

С момента появления этого понятия началось интенсивное развитие сверхкритических технологий. В первую очередь исследователи сосредоточили внимание на высокой растворяющей способности СКФ — на фоне традиционных методов использование 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 минералов. Наиболее широко стали применять сверхкритический CO_2 , который занял лидирующие позиции в мире сверхкритических технологий, поскольку обладает целым комплексом преимуществ. Перевести его в сверхкритическое состояние достаточно легко

($t_{кр} - 31\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} - 73,8\text{ атм}$), кроме того, он не токсичен, не горюч, не взрывоопасен и к тому же дешев и доступен. С точки зрения технолога CO_2 является идеальным компонентом любого процесса. Особую привлекательность ему придает то, что он является составной частью атмосферного воздуха и, следовательно, не загрязняет окружающую среду. Сверхкритический CO_2 можно считать экологически абсолютно чистым растворителем (рис. 2).

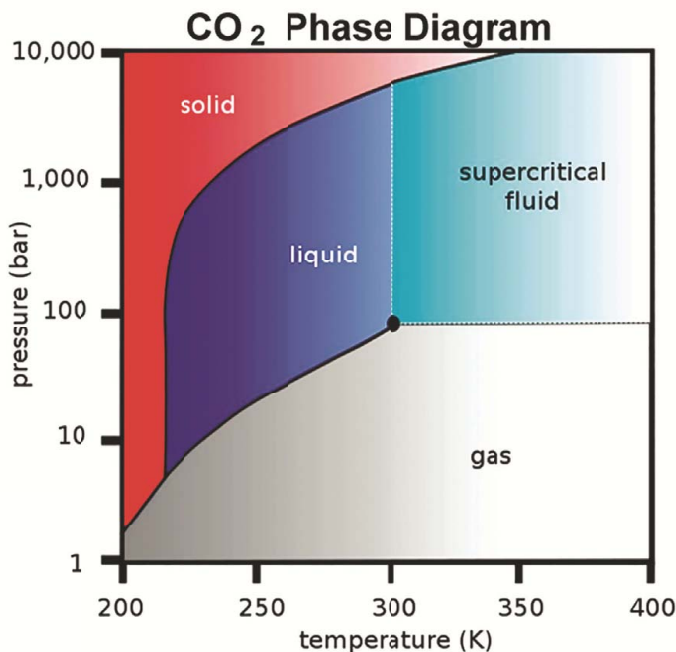


Рис. 2. Фазовая диаграмма диоксида углерода

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 (рис. 3).

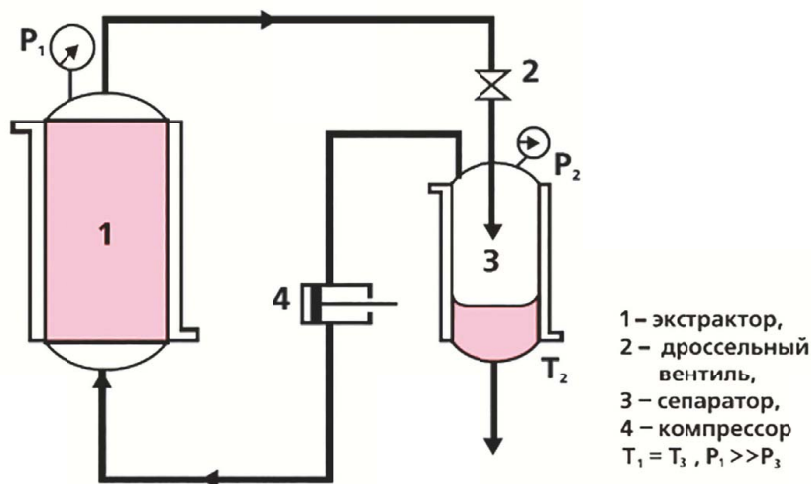


Рис. 3. Принципиальная схема сверхкритического экстракционного цикла

В конце XX столетия СКФ-технологии стали активно внедряться в такие отрасли, как нефтедобыча, нефтепереработка и нефтехимия. СКФ-технология в отечественной нефтепереработке представлена 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 окупались менее чем за год. Критические параметры веществ, наиболее часто используемых в качестве сверхкритических растворителей, представлены в *таблице 1*.

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 этанол – вода, регенерация адсорбентов. В связи с быстрыми темпами выработки активной части запасов легкой нефти резко возрос интерес к методам увеличения нефтеотдачи пластов. И если в 70–80-е 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, то в конце XX и начале XXI столетия только метод нагнетания CO_2 имел устойчивую тенденцию роста.

Т а б л и ц а 1

Критические параметры растворителей

Растворитель	Критические параметры		
	Температура T , °С	Давление P , МПа	Плотность ρ , кг/м ³
Диоксид углерода	31,3	7,29	468
Аммиак	123,3	11,3	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	4,2	217
Н-бутан	152,0	3,75	225
Н-пентан	196,6	3,33	232
Н-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

Эффективность применения CO₂ для повышения нефтеотдачи пластов доказана не только экспериментальными и теоретическими работами многочисленных 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 в год. И именно это является убедительным основанием для повышенного интереса к CO₂ 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 CO₂, составила 206 тыс. баррелей в день, 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 [4]. Прогнозы оказались весьма близкими к реальности.

В настоящее время 90 % всех СКФ-технологий ориентированы на использование сверхкритического диоксида углерода, и подавляющее большинство из них связано с производством экстрактов из природного сырья для нужд фармацевтической, пищевой, косметической и парфюмерной промышленности. Для исследователей и производителей доступна определенная линейка лабораторного оборудования, пилотных и промышленных установок, связанных с CO_2 экстракцией [5, 6].

Достижение сверхкритических параметров в водных системах – более сложная техническая задача. На *рис. 4* представлена диаграмма состояния воды. Характер изменения физико-химических свойств представлен на *рис. 5*.

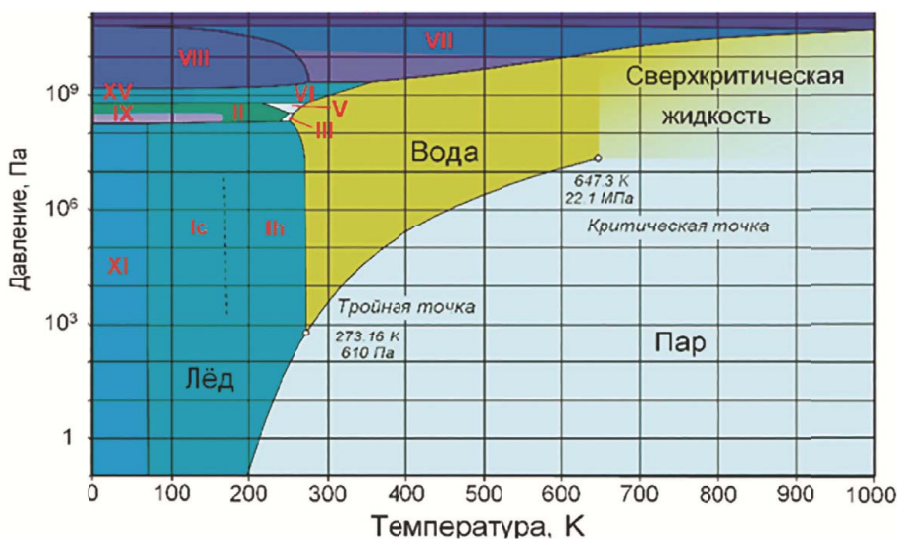


Рис. 4. Фазовая диаграмма воды

Для понимания свойств и возможностей использования сверхкритической воды (СКВ) как растворителя (реагента, катализатора) необходима информация о ее микроструктуре и об особенностях процессов, происходящих на молекулярном уровне. Известно, что вблизи критической точки и кривой насыщения физико-химические свойства СКВ очень чувствительны к изменению параметров состояния. С ростом температуры и давления происходит резкое уменьшение диэлектрической проницаемости, увеличивается растворимость неполярных веществ и снижается растворимость электролитов.

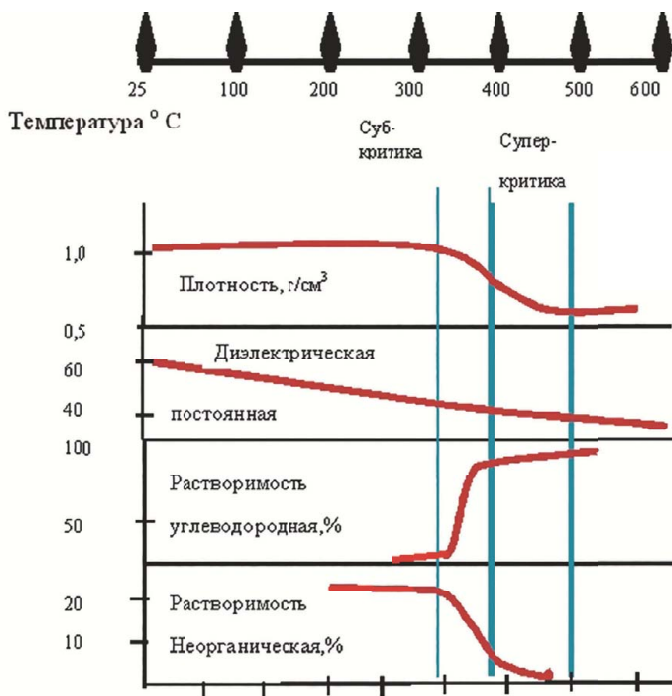


Рис. 5. Характер изменения физико-химических свойств воды при достижении суб- и суперкритического состояния при 250 атм

Сверхкритическая вода ведет себя подобно органическим жидкостям с высокой растворяющей способностью органических веществ, которые не растворимы в нормальной воде. При этом даже небольшое изменение температуры может привести к полному растворению или осаждению из раствора оксидов и солей.

Согласно теории, разработанной в [7], усиление аномальной растворяющей способности возникает из-за того, что критическая температура бинарной смеси (вода – органическое вещество) может быть немного ниже критической температуры чистой воды. Благодаря небольшой разнице между этими двумя температурами и проявляются необычные свойства СКВ как растворителя. Вблизи критической точки в структуре воды происходят значительные изменения: разветвленная пространственная сетка водородных связей (ВС) разрушается и превращается в отдельные цепочечные структуры – кластеры, состоящие из 2–4 частиц. Число молекул в таких кластерах возрастает с увеличением плотности. При высоких плотностях ($T = 680...771 \text{ К}$; $\rho = 0,972...1,284 \text{ г/см}^3$) все молекулы вновь переходят в водородно связанное состояние, но одновременно с общей бесконечной структурой продолжают существовать изолированные кластеры [8, 9].

Вблизи кривой насыщения система ВС (в ней задействовано большинство частиц) представляет собой устойчивые водородно связанные кластеры, между которыми постоянно возникают кратковременные ВС, то есть является, по сути, единой пространственной сеткой. С ростом температуры эта система превращается в отдельные и уже менее устойчивые кластеры, изолированные друг от друга большим количеством несвязанных молекул. Как можно видеть, в области, близкой к кривой насыщения, водородно связанные частицы существенно преобладают над несвязанными. В субкритической области ($T < T_{кр}$, $P > P_{кр}$; для воды $T_{кр} = 647,10$ К, $P_{кр} = 22,064$ МПа) доля частиц с двумя ВС превышает долю несвязанных частиц (рис. 6, а). При переходе в сверхкритическую область ($T > T_{кр}$, $P > P_{кр}$) доля несвязанных частиц заметно возрастает, однако вблизи кривой насыщения по-прежнему наиболее велика F_1 (рис. 6, б). По мере роста температуры F_0 продолжает увеличиваться, а F_1 снижается. В сверхкритической области, далекой от кривой насыщения, преобладают несвязанные частицы (рис. 6, в). В области, удаленной от кривой насыщения, картина другая. Большинство частиц не участвует в образовании ВС, поэтому существующие кластеры из 2–3 молекул пространственно разделены и друг с другом не связаны. Единая сетка ВС исчезает. Водородно связанные конфигурации становятся менее устойчивыми, чем вблизи кривой насыщения [10].

Экспериментально установлено, что скорость и селективность процесса окисления некоторых углеводородов возрастает с увеличением давления, т. е. плотности сверхкритической воды [11]. Низкая вязкость и одновременно высокая диффузионная способность сверхкритической воды исключительно важны и лежат в основе практического использования в процессах окисления стойких органических загрязнителей. При сверхкритическом состоянии параметры воды (плотность, диэлектрическая проницаемость, константа ионизации) изменяются на порядок (рис. 5).

При этом происходит качественное обращение в противоположных направлениях растворимости органических и неорганических веществ [12]. Образуется среда с промежуточными свойствами между газом и жидкостью, в которой из-за резкого снижения константы диссоциации происходит смена ионного процесса реакций на радикальный. При этом в присутствии окислителей происходит конверсия углеводородов до окиси углерода, метана, водорода и других неполярных веществ. Скорость реакций в условиях сверхкритических параметров водной среды соизмерима со скоростью аналогичных реакций при горении топлив на воздухе с температурой во фронте горения 2300–2800 К. Полнота химических превращений и их высокие скорости в процессах сверхкритического водного окисления прежде всего характерны для веществ, хорошо растворяющихся в сверхкритических флюидах воды.

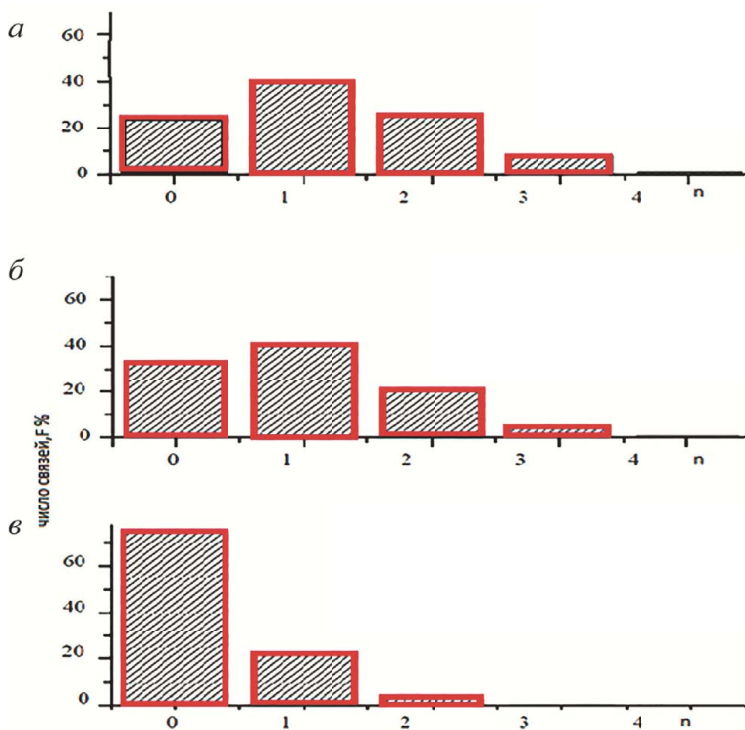


Рис. 6. Распределения молекул по числу водородных связей, при P , МПа, и T , К:

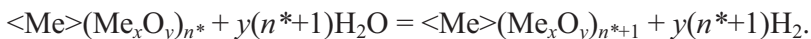
$a - P = 30$; $T = 600$; $б - P = 30$; $T = 650$; $в - P = 30$; $T = 750$; n – число ВС на молекулу

Эти превращения связаны как с уникальными свойствами сверхкритической воды, так и с тем, что реакции протекают в условиях молекулярной дисперсности реагентов, находящихся в гомогенном высокотемпературном флюиде. Во многих случаях реакции окисления органики экзотермичны, что позволяет эффективно использовать тепло самих реакций как для поддержания температурного режима процесса, так и для компенсации энергозатрат на разогрев реагентов. По литературным оценкам, метод сверхкритического водного окисления может претендовать на наиболее высокую экологическую и экономическую эффективность благодаря одностадийному окислению органических веществ до безвредных продуктов и выделению из раствора неорганических соединений в виде оксидов или солей без опасности загрязнения окружающей среды. При обработке смеси органических и неорганических соединений, содержащих вредные вещества, сверхкритической водой они, как правило, превращаются в экологически безопасные воду и углекислый газ.

Азотсодержащие органические соединения и аммонийные вещества разлагаются с выделением газообразного азота. Хлор, фтор, фосфор и сера из

органических веществ образуют кислотные остатки и легко выделяются в виде солей при добавлении в раствор соответствующих катионов, в то время как при высокотемпературном сжигании образуются оксиды азота, высокотоксичные диоксины, бензофураны и бифенилы, требующие нейтрализации. При сверхкритическом водном окислении эти вещества не образуются [13].

Интересные факты исследования кинетики и механизмов окисления массивных образцов цинка, алюминия, циркония и вольфрама водой и смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ при суб- и сверхкритических параметрах представлены в [14]. Основной особенностью окисления металлов плотным паром и флюидом воды оказалось то, что защитная пленка оксида металла не образуется, а процесс развивается вглубь образца с образованием наночастиц оксида металла. При достаточном количестве окислителя (воды) металл полностью переходит в порошок агрегированных частиц оксида. При недостатке окислителя в наночастицах оксида сохраняются металлические кластеры, и при определенных условиях формируется металлокерамика. Образование зародышей новой фазы происходит при реакциях коллективного взаимодействия атомов металла и молекул H_2O . Например, при окислении цинка зародышем новой фазы является, по-видимому, кластер $(\text{ZnO})_{n^*}$ размером $n^* = 4-6$, а при окислении алюминия – молекула Al_2O_3 . Дальнейший рост наночастиц происходит при экзотермической реакции:



Необходимым условием протекания реакций окисления является высокая плотность молекул H_2O . Наноструктурирование, по мнению авторов, обусловлено дефектами кристаллической структуры металла, контактной разностью электрического потенциала на границе металл / оксид металла и сравнимой величиной скорости образования зародышей новой фазы и их дальнейшего роста. В сверхкритическом CO_2 металл окисляется только на поверхности. Однако при достаточном разбавлении CO_2 водой наноструктурирование протекает интенсивно. При этом вместе с H_2 образуются формальдегид, низшие углеводороды и спирты. Это, по-видимому, является следствием полярности молекул H_2O и CO_2 , ориентация которых в электрическом поле контактной разности потенциалов на границе металл / оксид металла способствует синтезу органических веществ.

Вполне объяснимо, что практическое использование возможностей СКВ-процессов и создание на их основе технологий невозможно без моделирования в лабораторных условиях. Значимый прогресс в этом аспекте обозначился в последние десятилетия. Типичная конструкция реактора для реализации процессов в условиях сверхкритической воды представлена на *рис. 7*.