

### Авторлар туралы мәліметтер

**Николай Владимирович Акатьев\*** – химический ғылымдарының кандидаты, аға оқытушы, М. Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан университеті, Орал қ., Қазақстан; e-mail: nikolay.akatyev@wku.edu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9248-2753>.

**Роза Жалгасовна Кенжеғалиева** – магистрант, М. Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан университеті, Орал қ., Қазақстан; e-mail: rozka\_k90@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-9236-6155>.

**Маджан Қобыландыұлы Жолдыбаев** – 4 курс студенті, М. Өтемісов атындағы Батыс Қазақстан университеті, Орал қ., Қазақстан; e-mail: gumarovkobylandy@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-5948-3868>

### Сведения об авторах

**Николай Владимирович Акатьев\*** – кандидат химических наук, старший преподаватель, Западно-Казахстанский университет им. М. Утемисова, г. Уральск, Республика Казахстан; e-mail: nikolay.akatyev@wku.edu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9248-2753>.

**Роза Жалгасовна Кенжеғалиева** – магистрант, Западно-Казахстанский университет им. М. Утемисова, г. Уральск, Республика Казахстан; e-mail: rozka\_k90@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-9236-6155>.

**Маджан Кобландыұлы Жолдыбаев** – студент 4 курса, Западно-Казахстанский университет им. М. Утемисова, г. Уральск, Республика Казахстан; e-mail: gumarovkobylandy@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-5948-3868>.

Received 01.04.2025

Accepted 12.05.2025

[https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-2\(18\)-63](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-2(18)-63)



МРНТИ: 61.51.17

**Е.И. Иманбаев<sup>1\*</sup>, А.К. Серикказинова<sup>1</sup>, Д. Мукталы<sup>1</sup>, А.Ш. Аккенжеева<sup>2</sup>, А.Ч. Бусурманова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем горения,

Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Богенбай батыра, 172

<sup>2</sup>Каспийский университет технологий и инжиниринга имени Ш. Есенова,

Республика Казахстан, г. Актау, 32-й микрорайон, 1

\*e-mail: erzhan.imanbayev@mail.ru

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

**Аннотация:** На сегодняшний день в мире нефтяная промышленность по своей деятельности особое внимание уделяет развитию новых подходов переработки, повышению энергоэффективности и снижению эксплуатационных затрат. Обзор рассматривает современные методы переработки тяжелых нефтей с использованием сверхкритических флюидов. Основное внимание уделяется сверхкритической флюидной экстракции, которые позволяют эффективно извлекать углеводороды и удалять нежелательные примеси. В обзоре рассмотрены кинетика взаимодействия сверхкритических флюидов, а также влияние температуры, давления и растворителей на эффективность сверхкритической флюидной экстракции. Ключевые особенности данного метода являются глубина очистки, селективность процессов, высокая избирательность, снижение отходов, возможность регенерации растворителей, сокращение выбросов и уменьшение негативного воздействия на окружающую среду. Однако в использовании сверхкритических флюидов в нефтяной промышленности имеются определенные ограничения, включая высокие энергозатраты, необходимость сложного оборудования и технологические сложности при масштабировании процессов, что требует дальнейших исследований и оптимизации параметров. Рассмотрены перспективы интеграции сверхкритической флюидной технологий в нефтеперерабатывающую промышленность, включая комбинированные методы с катализаторами и модификаторами растворителей. Установлено, что внедрение сверхкритической флюидной технологий в нефтяную отрасль может значительно повысить эффективность переработки тяжелых углеводородных систем, способствуя созданию более экологичных и экономически устойчивых технологий.

**Ключевые слова:** сверхкритические флюиды, переработка, сверхкритическая флюидная экстракция, растворитель, нефтебитуминозные породы.

## Сверхкритические флюиды

Современная нефтяная промышленность сталкивается с рядом серьёзных вызовов, связанных с необходимостью повышения качества нефтепродуктов, увеличения эффективности процессов переработки и сокращения негативного воздействия на окружающую среду. В последние десятилетия одно из наиболее перспективных направлений в области нефтепереработки связано с использованием сверхкритических флюидов (СКФ), обладающих уникальными растворяющими и физико-химическими свойствами.

Сверхкритический флюид представляет собой состояние вещества, в котором температура и давление превышают критические значения, в результате чего исчезает разница между жидкой и газообразной фазами. Такое состояние позволяет СКФ сочетать свойства газа (низкая вязкость и высокая проникающая способность) и жидкости (высокая плотность и способность растворять вещества). Благодаря этим характеристикам СКФ может проникать в пористые материалы, растворять широкий спектр соединений и обеспечивать высокоэффективные процессы экстракции и переработки.

Сверхкритическое состояние соединения или растворителя достигается, когда температура и давление системы превышают критические значения: критическую температуру и критическое давление. На фазовой диаграмме (рис. 1) это состояние находится за пределами критической точки. В этом состоянии вещество больше не разделяется на жидкость и газ – вместо этого формируется единая фаза. Это означает, что исчезают видимые различия между жидкостью и газом, такие как четкая граница между фазами. Особенностью перехода в сверхкритическую фазу является то, что привычные резкие изменения плотности и вязкости, характерные для обычных фазовых переходов (например, газа в жидкость), не наблюдаются. Вместо этого свойства вещества изменяются более плавно. Такие особенности сверхкритической фазы делают её уникальной и востребованной, например, в процессах экстракции и химической обработки [1].

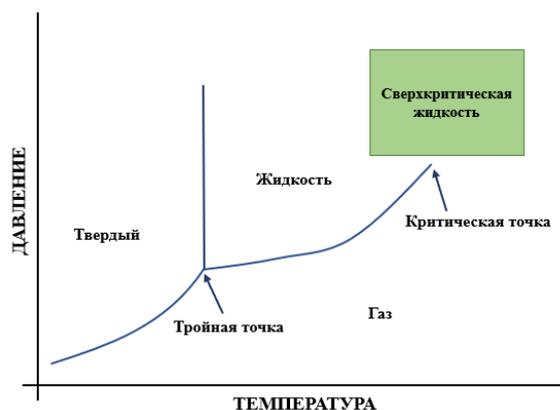


Рисунок 1 – График образования сверхкритической жидкости [1]

Одним из главных преимуществ использования СКФ в нефтепереработке является их способность эффективно взаимодействовать с углеводородами, включая тяжёлые и высоковязкие материалы, такие как битум и мазут. Например, применение сверхкритического углекислого газа в качестве экстрагента позволяет улучшить процесс извлечения углеводородов, снизить содержание примесей и минимизировать использование органических растворителей. Это, в свою очередь, способствует снижению негативного воздействия на окружающую среду и делает процесс более экологически устойчивым [2-4].

Технологии на основе сверхкритических флюидов находят применение на различных этапах переработки нефти, начиная с экстракции нефти и битума из твёрдых источников и заканчивая очисткой и улучшением качества готовых нефтепродуктов. В сравнении с традиционными методами экстракции, такими как использование органических или водных растворителей, СКФ обладают рядом существенных преимуществ. Среди них это повышенная скорость процесса, снижение энергозатрат, высокая селективность и меньшая токсичность. Эти преимущества делают СКФ перспективным решением для экологически чистой переработки углеводородов. Особое внимание в последние годы уделяется исследованиям, направленным на совершенствование технологий с использованием СКФ. Основными направлениями исследований являются оптимизация рабочих условий

(температуры, давления, состава флюида), повышение эффективности экстракции и очистки, а также разработка новых подходов к применению СКФ в переработке различных типов нефти и нефтехимической продукции. Такие инновации позволяют расширить возможности переработки тяжелой и сверхтяжелой нефти, а также способствуют решению задач по утилизации отходов нефтяной промышленности. Использование СКФ способствует значительному снижению количества вредных выбросов в атмосферу, что соответствует современным требованиям экологической безопасности. Их применение позволяет минимизировать образование побочных продуктов, которые трудно утилизировать, и сокращает потребление воды в производственных процессах. Более того, сверхкритические флюиды могут быть повторно использованы, что делает такие технологии ещё более экономичными. Современные научные разработки фокусируются на создании новых составов флюидов с улучшенными характеристиками растворения, что открывает новые горизонты для переработки углеводородного сырья. Важным направлением остаётся исследование сочетания СКФ с катализаторами, что позволяет проводить процессы с высокой степенью селективности и минимальными затратами энергии. Прогресс в этой области подтверждает, что технологии СКФ способны сыграть ключевую роль в трансформации нефтепереработки, делая её более эффективной, экологичной и устойчивой [5-7].

В таблице 1 представлена перечень наиболее широко используемых сверхкритических флюидов в тяжелой нефтяной промышленности. В этот список входят такие вещества, как этан, пропан и другие углеводородные растворители, которые в сверхкритическом состоянии проявляют высокую способность к растворению углеводородов. Большинство из них являются неполярными органическими растворителями, что обусловлено химической природой целевых соединений, в частности нефти и углеводородов, которые также обладают неполярными свойствами. Однако стоит отметить, что многие из этих сверхкритических флюидов имеют более высокую критическую температуру, чем  $\text{CO}_2$ . Это означает, что для их перехода в сверхкритическое состояние требуется больше энергии, что увеличивает стоимость процесса. Сверхкритические флюиды требуют значительно большего потребления энергии для достижения сверхкритического состояния, что может ограничивать их практическое использование. Несмотря на это, данные флюиды имеют более высокие растворяющие способности, что делает их предпочтительными для экстракции тяжелых фракций нефти [8-10].

Таблица 1 – Сверхкритические флюиды и их критические характеристики [11, 12]

| Растворитель                      | $T_{кр}$ (°C) | $P_{кр}$ (МПа) | $\rho_{кр}$ (г/мл) |
|-----------------------------------|---------------|----------------|--------------------|
| $\text{CO}_2$                     | 31            | 7,4            | 0,47               |
| $\text{H}_2\text{O}$              | 373,9         | 22,1           | 0,32               |
| $\text{C}_2\text{H}_6$            | 31,2          | 4,8            | 0,21               |
| $\text{C}_3\text{H}_8$            | 96,7          | 4,3            | 0,22               |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}$         | 152           | 3,8            | 0,23               |
| $\text{C}_5\text{H}_{12}$         | 196,6         | 3,4            | 0,23               |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | 318,6         | 4,1            | 0,27               |
| $\text{CH}_3\text{OH}$            | 239,85        | 8,08           | 0,27               |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   | 242,85        | 6,3            | 0,28               |
| $\text{NH}_3$                     | 132,4         | 11,32          | 0,24               |

### Использование сверхкритических флюидов для процесса экстракции

В настоящее время метод сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) широко используется для получения кофе, хмеля, эфирных и жирных масел из растительных материалов. По данным авторов [13, 14], метод СКФЭ является наиболее перспективным для нефтепереработки и нефтехимической промышленности. В нефтехимии СКФЭ имеет коммерческое применение в каталитическом гидрировании, реакции гидроформилирования, метатезе олефинов, синтезе полимеров и реакциях окисления в среде сверхкритических флюидов. Для проведения сверхкритической экстракции требуется специализированная установка, состоящая из нескольких ключевых компонентов, обеспечивающих стабильные и точные условия для эффективного извлечения веществ. Основными компонентами

сверхкритической экстракционной установки являются шприцевой насос, экстракционная камера, система нагрева и охлаждения, расширительный клапан, а также система для отделения экстрагированного вещества от сверхкритического флюида. Шприцевой насос играет ключевую роль в подаче сверхкритического флюида в экстракционную камеру, обеспечивая точное регулирование давления и расхода. Экстракционная камера, изготовленная из устойчивого к высоким давлениям и температурам материала, непосредственно удерживает образец и флюид под контролируруемыми условиями. Для поддержания стабильной температуры флюида в установке применяются теплообменные системы, которые предварительно нагревают флюид перед его подачей в камеру. В процессе экстракции важно точно контролировать поток флюида, что достигается с помощью расширительного клапана, обеспечивающего стабильное распределение флюида в системе. Для отделения сверхкритических флюидов от экстракта используется холодная ловушка, которая поддерживает необходимую низкую температуру, позволяя эффективно извлекать целевые компоненты (рис. 2) [15, 16].

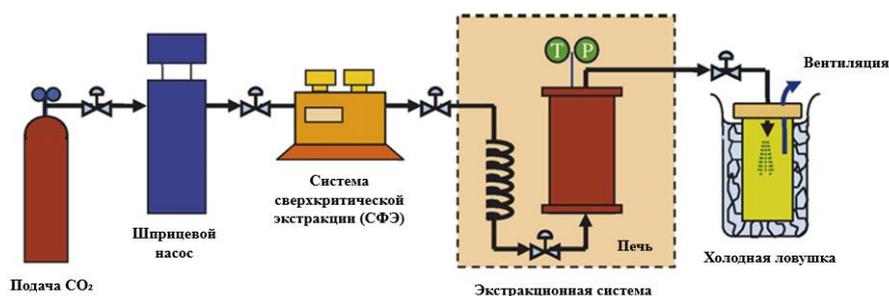


Рисунок 2 – Схема установки для сверхкритической флюидной экстракции [15]

Проведенный анализ публикационной активности по сверхкритической флюидной экстракции за период с 2015 по 2024 годы демонстрирует рост интереса ученых к данной технологии (рис. 3).



Рисунок 3 – Рост исследований в области сверхкритической флюидной экстракции за последнее 10 лет (по данным ScienceDirect.com)

Так, например в 2015 году было опубликовано 1376 научных работ, а к 2024 году их число достигло 3885, что свидетельствует о значительном увеличении внимания к СКФЭ в научных и промышленных кругах. Такой рост обусловлен несколькими ключевыми факторами. Во-первых, СКФЭ представляет собой экологически безопасную альтернативу традиционным методам экстракции, поскольку позволяет сократить использование токсичных растворителей и минимизировать отходы. Это особенно актуально в условиях ужесточения экологических норм и глобального стремления к устойчивому развитию. Во-вторых, развитие технологий и совершенствование оборудования для сверхкритической экстракции способствуют расширению её применений в различных отраслях, таких как нефтехимия, фармацевтика, пищевая промышленность и переработка отходов. В нефтепереработке СКФЭ активно используется для извлечения тяжелых углеводородов, удаления сернистых соединений и улучшения качества топлива. Дополнительным драйвером роста интереса к СКФЭ стало появление модифицированных методик, таких как использование соразтворителей и катализаторов, которые увеличивают эффективность процесса и позволяют экстрагировать более сложные соединения. Анализ динамики публикаций показывает, что особенно резкий рост наблюдается в последние годы, например, с 2023 по

2024 год количество публикаций увеличилось на 29,4%, что может быть связано с активными исследованиями в области устойчивых технологий, оптимизацией параметров процессов и внедрением машинного обучения для прогнозирования эффективности экстракции. Таким образом, продолжающийся рост публикационной активности подтверждает значимость СКФЭ и ее возрастающую роль в решении современных технологических и экологических задач.

Кроме общего увеличения числа публикаций, значительный интерес представляет их распределение по видам научных работ (рис. 4). Наибольший объем исследований представлен исследовательскими научными статьями, что свидетельствует о глубокой проработке как фундаментальных, так и прикладных аспектов СКФЭ. Существенный вклад в развитие данной области вносят обзорные статьи, отражающие актуальные тенденции, анализ существующих методик и перспективные направления дальнейших исследований. В материалах конференции отражаются активное обсуждение методологии и результатов в научном сообществе, способствуя быстрому внедрению и проверке новых подходов. Главы в научных книгах демонстрируют высокий уровень академического интереса к СКФЭ, способствуя интеграции знаний в образовательные программы и систематизации накопленного опыта. В кратких отчетах играют важную роль в оперативном доведении до научного сообщества новых экспериментальных данных и концептуальных находок. Таким образом, анализ публикационной активности указывает на продолжающийся рост значимости СКФЭ, его высокую востребованность в научных исследованиях и потенциал для дальнейшего расширения сферы применения в различных отраслях промышленности.

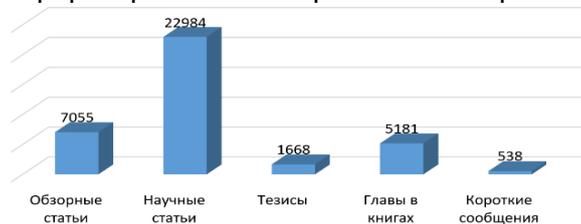


Рисунок 4 – Распределение научных публикаций по теме сверхкритической флюидной экстракции

Сверхкритический диоксид углерода (СК- $\text{CO}_2$ ) часто используется в исследованиях сверхкритической экстракции, так как он обладает рядом преимуществ, включая экологическую безопасность. Это делает  $\text{CO}_2$  популярным выбором среди ученых и специалистов, занимающихся переработкой природных ресурсов, включая нефть и газ. Диоксид углерода не токсичен, не является вредным для здоровья и не вызывает загрязнения окружающей среды, что делает его особенно привлекательным для применения в процессах, направленных на извлечение ценных компонентов из природных материалов. Тем не менее,  $\text{CO}_2$  имеет определенные ограничения. Одним из основных факторов является его предпочтение к взаимодействию с неполярными веществами. Это делает его менее подходящим для экстракции полярных компонентов, таких как вода, спирты и другие полярные соединения. В то же время углеводороды и масла, являющиеся основными целевыми веществами в нефтяной и газовой промышленности, в основном неполярны, что объясняет частое использование  $\text{CO}_2$  для экстракции таких компонентов [21].

Благодаря высокой проницаемости сверхкритический флюид проникает в мельчайшие поры продуктов и растворяет вещества, извлекая их из сырья. Затем путем разгерметизации и нагрева сверхкритический  $\text{CO}_2$  вновь превращается в газ и полностью испаряется, оставляя только чистый экстракт. Благодаря своей инертности  $\text{CO}_2$  не вступает в реакцию с экстрактом и не изменяет его свойства. Разработаны специальные плунжерные насосы для перевода  $\text{CO}_2$  в сверхкритическое состояние [17]. В работах [18, 19] установлено, что использование компрессора энергетически не выгодный, но компрессорные системы проще в использовании, занимают меньше места и не требуют низкотемпературного охлаждения. Шприцевые насосы дешевле при эксплуатации, чем компрессор [20].

Современные технологии сверхкритической экстракции позволяют снизить энергопотребление за счет оптимизации параметров процесса (температуры, давления и времени экстракции). Использование СК- $\text{CO}_2$  позволяет снизить выбросы летучих органических соединений на 90% по сравнению с традиционными органическими растворителями [22].

Таким образом, выбор сверхкритического флюида для экстракции зависит от множества факторов, включая состав вещества, его полярность, растворяющую способность флюида, а также экономические аспекты, такие как энергия потребления и стоимость флюида.

### **Использование сверхкритических флюидов для переработки тяжелых нефтей и битумов**

В настоящее время нефтепереработка для удовлетворения растущих потребностей в моторных топливах за счет увеличения объемов добычи нефти практически исчерпаны. В этой связи развиваются интересующие следующим направлениям развития нефтепереработки:

- 1) Применение альтернативных топлив;
- 2) Химизация и углубление переработки нефти;
- 3) Оптимизация процессов с целью расширения ресурсов и снижения фактического расхода;

Третье из перечисленных направлений является основной линией современной мировой нефтепереработки и связано с разработкой и внедрением гибких технологий. Каждым годом внедряются высокоинтенсивные экологически безвредные процессы глубокой переработки нефтяных остатков [23].

Процесс взаимодействия сверхкритического флюида с компонентами нефти осуществляется в несколько последовательных стадий, включающих подачу реагентов, формирование сверхкритического флюида, экстракцию углеводородных соединений, фазовое разделение продуктов и рециркуляцию рабочего агента. В экстракционном реакторе происходит взаимодействие сверхкритического флюида с нефтепродуктом, в ходе которого лёгкие углеводороды эффективно экстрагируются за счёт высокой диффузионной способности флюида, а частично растворяются и более тяжёлые компоненты. Взаимодействие сверхкритического флюида с компонентами нефти также приводит к снижению её вязкости за счёт проникновения молекул газа в углеводородную фазу, что способствует более эффективному процессу извлечения [24-26].

В нефтехимии технология на основе СКФ используются для уменьшения количества нежелательных ароматических углеводородов при гидрировании дизельных фракций, что позволяет увеличить содержание парафинов [27].

В процессах жидкофазного каталитического гидрирования алкенов для получения химической и нефтехимической продукции применяются СКФ-технологии, позволяющие улучшить селективность, повысить выход целевых продуктов и снизить расход катализатора. Использование сверхкритического  $\text{CO}_2$  в гидрировании алкенов обеспечивает высокую частоту поворота катализатора до  $500 \text{ ч}^{-1}$ , снижает потерю родия в продукте до 0,012 ppm, повышает растворимость реагентов и упрощает разделение катализатора и продукта. Оптимальные условия процесса включают давление углекислого газа 24 МПа и температуру  $60^\circ\text{C}$ , при этом достигается высокая селективность к линейным альдегидам. Замена натриевых солей сульфонируемых фосфинов на катионы, совместимые с ионными жидкостями, улучшает растворимость и активность катализатора. Низкое парциальное давление  $\text{CO}/\text{H}_2$  увеличивает вымывание родия, а примеси кислорода в  $\text{CO}_2$  вызывают окисление фосфина, снижая селективность и повышая изомеризацию алкенов. Система СКФ-ионная жидкость может работать непрерывно в течение нескольких недель без деградации катализатора [28-30].

В каталитическом гидроформилировании тяжелых нефтей предлагается использовать сверхкритический  $\text{CO}_2$  в качестве реакционной среды, что упрощает разделение продукта и катализатора за счет изменения плотности [31].

Метод сверхкритическое водное окисление (СКВО) была предложена Моделлем в Массачусетском технологическом институте в середине 1980-х годов и считается эффективной технологией разрушения органических веществ [32]. Сверхкритическая вода обладает уникальными физическими свойствами, такими как высокая диффузионная способность, низкая вязкость, плотность и диэлектрическая проницаемость [33].

В работе [34] исследовали переработку нефтяного шлама методом СКВО при различных коэффициентах кислорода (отношение подаваемого кислорода к его стехиометрически необходимому количеству) в диапазоне 1,5-3,5, температурах  $400\text{-}500^\circ\text{C}$  и времени реакции 0,5-10 минут. Установлено, что при  $500^\circ\text{C}$  эффективность удаления органического углерода достигала 89,2% за 10 минут.

В реакторе протекали как гомогенные реакции, контролируемые свободнорадикальным механизмом, так и гетерогенные, доминирующие за счет массового переноса. Авторы работ [35] в лабораторных условиях показали, что СКВО позволяет переработать 92% нефти из нефтяного шлама всего за 10 минут.

В работе [36] изучили СКФ экстракцию нефти из нефтешлама при температуре 35°C, давлении 20 МПа и соотношении жидкость к нефтешламу 3:1. Через 60 минут экстракции выход нефти составил 98,6%.

Авторы работ [37] выявили, что на коэффициент извлечения нефти влияет давление, температура процесса. Так в работе [38] при сверхкритической экстракции содержание серы снизился вдвое, а асфальтены уменьшился в пять раз, кинематическая вязкость сократилась в 10 раз по сравнению с исходным шламом.

Эффективность переработки нефтяного шлама методами сверхкритического окисления и экстракции зависит от физических свойств шлама, времени экстракции, давления и температуры. Для прогнозирования этих процессов необходимы точные математические модели. Например, в работах [39, 40] предложен метод релаксационных расчётов для моделирования периодического процесса экстракции. Переработка методом сверхкритического окисления требует меньше времени, но более высоких значений давления и температуры по сравнению с использованием CO<sub>2</sub>, что увеличивает стоимость оборудования.

Переработка углеводородов в среде сверхкритического рассола направлена на влияние солей на конверсию и взаимодействие с органическими соединениями. В работе [40] была предложена перерабатывать тяжелую нефть, смолы и битумы в более легкие продукты в присутствии воды с растворенными солями (рассол) в сверхкритических условиях для поверхностных и подземных процессов переработки. Согласно данному методу, тяжелая нефть реагирует с небольшим количеством рассола при сверхкритической температуре и давлении. Переработка в среде сверхкритического рассола осуществляются в непрерывной реакторной системе и могут осуществляться в подземном нефтяном скважине при сверхкритической температуре и давлении. Перед процессом для обеспечения необходимой температуру система должна нагреваться. Для обеспечения необходимой температуры под землей используется процесс сжигания, которая инициируется с помощью окисляющего газа, закачиваемого через нагнетательную скважину. Затем по истечении заданного периода времени закачка окисляющего газа прекращается, а нагнетательная скважина закрывается на заданный период времени, чтобы дать нефтяному пласту пройти период выдержки для повышения температуры и снижения вязкости тяжелой нефти. После этого вязкая нефть стекает вниз в пар зоны горения. Далее подается рассол в сверхкритических условиях для переработки тяжелой нефти. Результаты исследования показала оптимальное условия процесса в среде сверхкритического рассола является 1 к двум (то есть объем рассола должен быть 2 раза выше), давление 23-27,6 МПа и температура 377-482°C время удерживания от 30 минут до 6 ч. Степень выхода продукта легкой нефти доходит от 20 до 90%. Также в результате переработки получают высокое соотношение газов H<sub>2</sub>S и CO. Преимуществом использования сверхкритической воды обусловлены наличием реакционной среды и резкими изменениями свойств воды между сверхкритическим состоянием и состоянием при условиях окружающей среды. При сверхкритических условиях вода является хорошим растворителем для углеводородов (табл. 2).

В процессе пиролиза тяжелых нефтей с использованием СКФ повышается выход легких продуктов, снижается образование кокса и улучшаются процессы удаления серы и других примесей. При переработке вакуумных остатков с использованием СКФ значительно снижается вязкость остатка, а содержание серы и никеля уменьшается на 32% и 83% соответственно. Кроме того, при конверсии асфальтенов с использованием СКФ образуются более легкие углеводороды, а серосодержащие соединения в конечных продуктах отсутствуют. СКФ также эффективен в удалении серы, причем скорость удаления серных соединений различной структуры значительно различается: наибольшая эффективность достигается для алкильных сульфидов [41, 42].

Таблица 2 – Применения сверхкритических флюидов для переработки нефти

| Объект исследования  | Растворитель                                | Условия процесса   | Основные результаты  | Источник |
|--|---|--|--|----------|
| Нефтебитуминовые породы                                    | СК-изопропанол                              | 297 °С, 54,8 атм   | Повышение выхода дистиллятных фракций на 16%, снижение содержания смолисто-асфальтеновых веществ на 12,37%   | [43]     |
| Отработанный буровой раствор на нефтяной основе            | СК-СО <sub>2</sub>                          | 35°С, 20 МПа, 60 мин   | Извлечение углеводородов до 98,6%; Легкие углеводороды (С <sub>10</sub> -С <sub>14</sub> ) и n-алканы лучше извлекаются  | [44]     |
| Нефтеносные пески  | СК-пропан-бутан                             | 80-140°С, 5-10 МПа, пропан-бутан (75:25)                     | Извлечение углеводородов до 96,34%; Очищенный песок можно использовать для активированной минеральной муки   | [45]     |
| Полициклические ароматические углеводороды в тяжелой нефти | СК-циклогексан                              | Низкая плотность, умеренная температура                      | СК-циклогексан образует растворную оболочку, препятствуя их агрегации  | [46]     |
| Серосодержащие соединения в тяжелой нефти                  | СК-метанол                                  | 350°С, 13 МПа, 1 час   | Десульфуризация до 97%; Конверсия дибензилсульфида 100%, n-гексилсульфида 65%  | [47]     |
| Нефтяные шламы (безводные, 12,05% механических примесей)   | СК-пропан-бутан, 3:1                        | 85–160°С, 5–50 МПа   | Нефтепродукт содержит 2,8% серы, плотность 880 кг/м <sup>3</sup> , кинематическая вязкость 73,75 мм <sup>2</sup> /с  | [48]     |
| Природные битумы   | СК-СО <sub>2</sub> с метанолом и толуолом   | 24 МПа, 333 К (60°С); толуол 15% мол. или метанол 33,7% мол. | СК-СО <sub>2</sub> извлекает 39% битума; 15% толуола в СК-СО <sub>2</sub> извлекает до 76% битума; 33,7% метанола в СК-СО <sub>2</sub> извлекает до 55% битума | [50]     |
| Тяжелая нефть  | СК-вода                                     | 380–420°С, 15–120 мин  | Увеличивается выход лёгких фракций до 380°С.   | [51]     |
| Нефтяной шлам  | СК-вода                                     | Температура 420 °С, индекс тяжести реакции (SI) 9427         | Выход нефти и газа – 18,6 %. Газовый продукт содержит Н <sub>2</sub> и СН <sub>4</sub> , пригодные для использования в качестве топлива.                       | [52]     |
| Битум  | СК - вода с добавлением СО и Н <sub>2</sub> | 673–723 К, 30 МПа,   | СО и Н <sub>2</sub> способствуют переносу масла из реактора, увеличивая выход продукта.  | [53]     |

В работе [43] проведены исследования по СКФ-экстракции природных битумов из нефтебитуминовых пород. Результаты работы показали СК-пропан обеспечило выход 62% битума. С использованием СК-гексана была извлечена 60% битума. Применение СК-изопропанола позволило увеличить содержание дистиллятных фракций на 16% и снизить содержание смолисто-асфальтеновых веществ на 12,37%.

В работе [44] исследована процесс удаления углеводородов из бурового шлама методом СК-СО<sub>2</sub> экстракции. В результате работы показана степень извлечения углеводородов до 98,6%. Наиболее эффективно извлекались легкие углеводороды (С<sub>10</sub>–С<sub>14</sub>) и n-алканы. Повышение давления изначально увеличивало эффективность экстракции, но затем приводило к снижению за счет уменьшения коэффициента диффузии. Добавление толуола повышает растворения асфальтенов.

В исследовании [45] изучалась экстракция углеводородов из нефтеносных песков в среде СК-пропан-бутановой смеси. При оптимальных условиях экстракции извлекается до 96,34% углеводородов, а оставшийся песок был рекомендован для использования в строительстве.

В работе [46] была изучена влияние СК-циклогексана на растворение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в составе тяжелой нефти. Установлено, что при определенных условиях СК-циклогексан предотвращает агрегацию ПАУ, препятствуя образованию кокса. При низкой плотности растворялись легкие ПАУ, в то время как тяжелые оставались в осадке.

Десульфуризация тяжелой нефти в среде СК-метанола показали, что при сверхкритических условиях метанол значительно ускоряет удаление сернистых соединений, обеспечивая степень десульфуризации до 97%. Выявлена, что вместе с основным процессом протекают побочные реакции метилирования стирола и ацетализации альдегидов [47].

В работе [48] показана экстракция нефти из нефтяных шламов в среде СК-пропан-бутановой смеси при температуре 85-160°C и давлении 5-50 МПа. Проведенный анализ растворимости нефтепродуктов в СК-среде позволил определить границы переходных состояний системы.

Авторы работы [49] исследовали процесс деасфальтизации тяжелого нефтяного остатка с последующей импрегнацией карбонатного щебня в среде СКФ. Установлено, что после СКФ обработки водопоглощение щебня снизилось с 3,6% до 0,54%, что свидетельствует о равномерном проникновении нефтепродуктов в пористые структуры материала.

В работе [50] проведены исследования по СКФ-экстракции битумов из нефтебитуминозных песков с использованием химически модифицированного СК-СО<sub>2</sub>. Результаты работы показали, что толуол оказался эффективным растворителем, обеспечивая извлечение более тяжелых углеводородов. Установлено, что повышение концентрации модификаторов увеличивает эффективность экстракции, особенно при использовании толуола.

В результате переработки нефтяных шламов в среде сверхкритической воды установлено, что тяжелые остатки превращались в легкие топливные соединения. Анализ полученного масла показал, что оно состоит преимущественно из насыщенных и ароматических углеводородов, включая нефту и легкий газойль, практически не содержащих асфальтенов. Более жесткие условия процесса увеличивает выход газа и масла, но также способствует образованию кокса [51].

В исследовании [52] рассмотрен процесс переработки нефтешламов методом сверхкритической водной обработки. Показано, что при температуре 420 °С и индексе жесткости процесса  $SI = 9427$  степень извлечения ценных продуктов (масла и газа) достигла 18,6 мас. %. Сверхкритическая вода выступала в качестве эффективного растворителя и диспергатора, способствуя выделению легких соединений из тяжелых молекул.

Авторы работы [53] рассмотрели процесс глубокой переработки битума в полупериодическом реакторе при сверхкритической воде, а также в смесях СКВ с СО и Н<sub>2</sub> в температурном диапазоне 673-723 К при давлении 30 МПа. Установлено, что выход извлеченного масла изменялся в следующем порядке: СКВ + СО > СКВ + Н<sub>2</sub> > СКВ при 673 К. Присутствие СО и Н<sub>2</sub> способствовало более эффективному извлечению масла из реактора.

Высокая содержания тяжелых компонентов (асфальтены, смолы и парафины) повышают вязкость нефтепродуктов. Это усложняет транспортировку нефти. В исследовании [54] выявлено, что обработка парафиновой нефти в среде СК-СО<sub>2</sub> приведет к изменению состава нефти и ее реологических свойств.

Авторы работы [55] изучали растворение асфальтенов в сверхкритической воде, где асфальтены легко подвергаются гидротермическому разрушению, образуя жидкие (до 30 %), газообразные (до 4,3 %) и твердые продукты (до 64,9%). В присутствии гематитовых наночастиц в среде сверхкритической воды и муравьиной кислоты увеличивает выход легких фракций и снижает образование кокса [56].

В работе [57] было установлено, что использование активированного угля в среде сверхкритической воды позволяет значительно снизить содержание сернистых и смолистых

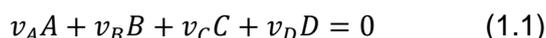
компонентов и увеличить выход легких фракций. В результате работы установлено, что молекулярная масса смол и асфальтенов снижается в 2-5 раз [58].

Также изучается вопрос использования подачи сверхкритического CO<sub>2</sub> в нефтяные пласты, который может привести к осаждению асфальтенов [59]. Математическое моделирование процесса показывает, что СК-CO<sub>2</sub> растворяет смолистые и ароматические вещества, но приводит к образованию наночастиц асфальтенов, где могут уменьшить проницаемость пласта [60].

### Кинетика химических реакции в сверхкритической среде

Химическая реакция с участием соединений А и В в качестве реагентов и С и D в качестве продуктов рассматривается как прямая реакция (→) и обратная реакция (←). В состоянии равновесия обе реакции протекают до определённой степени.

Реакция  $|v_A|A + |v_B|B \leftrightarrow |v_C|C + |v_D|D$  записывается в общем виде как:



где  $v_i$  – стехиометрические коэффициенты.

Концентрации исходных веществ А и В уменьшаются, а концентрации продуктов С и D увеличиваются до достижения равновесия, при этом  $v_A$  и  $v_B < 0$ , а  $v_C$  и  $v_D > 0$ . Скорость прямой реакции выражается как:  $r_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} A^{v_A} B^{v_B}$ , а скорость обратной реакции:  $r_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} C^{v_C} D^{v_D}$ . В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:

$$k_{\rightarrow} a^{v_A} b^{v_B} = k_{\leftarrow} c^{v_C} d^{v_D} \quad (1.2)$$

где  $a^{v_A}$  – активность соединения А, выражаемая как  $a^{v_A} = [A] \cdot \gamma_A$ , где  $\gamma_A$  коэффициент активности, а  $[A]$  – молярная концентрация соединения А.

Отношение констант скорости, равновесная константа  $K$ , также является постоянной:

$$K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = \frac{c^{v_C} \cdot d^{v_D}}{a^{v_A} b^{v_B}} \quad (1.3)$$

Закон действующих масс применим исключительно к одноступенчатым реакциям, протекающим через единое переходное состояние, поскольку в общем случае кинетические уравнения не обязательно соответствуют стехиометрии более сложных реакций. Равенство скоростей прямой и обратной реакций представляет собой необходимое условие достижения химического равновесия.

С термодинамической точки зрения химическое равновесие достигается (при постоянной температуре и давлении), когда:

$$dG = \sum v_i \mu_i = 0 \quad (P, T = const) \quad (1.4)$$

где  $G$  – энергия Гиббса, а  $\mu_i$  – химический потенциал соединения  $i$ .

Выражение для константы равновесия можно переписать в виде произведения концентрационного отношения (концентрации в квадратных скобках  $[A]$ ), константы равновесия  $K_c$  и отношения коэффициентов активности  $\Gamma$ .

$$K = \frac{[C]^{v_C} \cdot [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}} \cdot \frac{\gamma_C^{v_C} \cdot \gamma_D^{v_D}}{\gamma_A^{v_A} \cdot \gamma_B^{v_B}} = K_c \Gamma \quad (1.5)$$

или через фугитивность, используя выражение:  $RT \ln f_i = \mu_i - \mu_i^0$  (где  $\mu_i^0$  – химический потенциал в выбранной точке отсчёта).

$$\Delta g_R = \sum v_i \Delta g_{B,i} - RT \ln \prod \left(\frac{f_i}{f_i^0}\right)^{v_i} = -RT \ln K \quad (1.6)$$

где  $\Delta g_{B,i} = \mu_i$  и  $K$  является константой равновесия.

Константа равновесия  $K$  тогда может быть записана как:

$$K = \left(\frac{f_1}{f_1^0}\right)^{v_1} \cdot \left(\frac{f_2}{f_2^0}\right)^{v_2} \cdot \dots \cdot \left(\frac{f_n}{f_n^0}\right)^{v_n} = \prod \left(\frac{f_i}{f_i^0}\right)^{v_i} \quad (1.7)$$

где  $f_i = y_i \varphi_i P = \varphi_i P_i$ , а  $\varphi_i$  – коэффициент фугитивности компонента  $i$ .

Влияние температуры и давления на константу равновесия выражается уравнениями (1.8) и (1.9).

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta h_R^0}{RT^2} \quad (\text{уравнение Вант-Гоффа}) \quad (1.8)$$

Следствием уравнения (1.8) является то, что для экзотермических реакций константа равновесия  $K$  уменьшается с повышением температуры, а для эндотермических реакций  $K$  увеличивается с ростом температуры.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = \frac{-\Delta \bar{V}}{RT} \quad (1.9)$$

Парциальный молярный объем  $\bar{V}$  также зависит от давления. Параметры  $P$ ,  $T$  и  $x$  влияют не только на химическое равновесие, то есть на максимальный выход реакции при заданных условиях, но и на химическую кинетику, скорость реакции или скорость протекания реакции.

Кинетика реакций обычно описывается моделями разной степени детализации: механистическими, маршрутными или укрупненными моделями. Механистические модели включают все элементарные стадии реакции. Маршрутные модели учитывают только наблюдаемые виды веществ в ходе реакции. Укрупненные (глобальные) модели описывают общее кинетическое уравнение в терминах числовых переменных [62]. При рассмотрении этих моделей необходимо учитывать, что как химическое равновесие, так и химическая кинетика играют важную роль. Механизм реакции, который зависит от выбранного типа модели, следует анализировать с точки зрения его равновесной и кинетической составляющих.

#### Механистические модели

Механистические модели для кинетических уравнений скорости описывают каждую реакцию в общем процессе как единый элементарный этап. Для реакции  $A + B \rightarrow D + E$  закон скорости определяется по закону действующих масс, уравнением (1.10), где  $r$  – скорость реакции,  $k$  – константа скорости, а  $C_i$  концентрация соответствующего вещества.

$$r = k C_A C_B \quad (1.10)$$

Законы скорости в механистических моделях для гомогенных реакций всегда являются либо первого порядка (унимолекулярный процесс), либо второго порядка (бимолекулярный процесс). В силу сложного механизма реакций с участием воды лишь немногие и самые простые гидротермальные реакции могут быть определены экспериментально на элементарном уровне, необходимом для механистических моделей. Для описания таких элементарных реакций могут использоваться вычислительные модели на уровне квантовой механики [62,63]. В отличие от механистических моделей, в маршрутных или укрупненных моделях возможны другие порядки реакций. Кинетику элементарных реакций в механистических моделях во многих случаях можно интерпретировать с помощью теории переходного состояния [64].

Теория переходного состояния интерпретирует кинетику элементарных реакций как протекающую через переходное состояние или «активированный комплекс»  $M^*$ . Переходное состояние определяется как состояние с максимальной энергией вдоль координаты реакции, которая представляет собой путь минимальной энергии между реагентами и продуктами на поверхности потенциальной энергии. Теория переходного состояния для элементарной реакции иллюстрируется уравнением (1.11) [64].



Константа скорости  $k$  в теории переходного состояния представлена в работе Мура и Пирсона [65]:

$$k = k \frac{k_B T}{h} K_C^* \quad (1.12)$$

где  $k$  – коэффициент передачи,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $h$  – постоянная Планка,  $T$  – абсолютная температура, а  $K_C^*$  – концентрационный константа равновесия для реакции, включающей реагенты и переходное состояние.

Термодинамическая константа равновесия  $K_a^*$  связана с  $K_C^*$  для молярных концентраций уравнением (1.13) [66]:

$$K_C^* = \frac{K_a^*}{K_\gamma^*} \quad (1.13)$$

где  $K_\gamma^* = \prod \gamma_i^{v_i}$ ,  $\gamma_i$  – коэффициент активности компонента  $i$ , а  $v_i$  – стехиометрический коэффициент компонента  $i$ .

Константа скорости в теории переходного состояния может быть записана как

$$k_x = k \frac{k_B T K_a^*}{h K_\gamma^*} \quad (1.14)$$

Константа скорости в уравнении (1.14) может быть переписана в следующем виде:

$$k_x = k \frac{k_B T}{h} K_x^* \quad (1.15)$$

где  $K_x^* = \prod_i x_i^{v_i}$

Связывая данную константу равновесия с изменением свободной энергии Гиббса,  $\Delta G^*$ , между активированным комплексом и исходными реагентами, можно выразить константу скорости следующим образом:

$$k_x = k \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad (1.16)$$

где  $R$  — газовая постоянная.

Таким образом, константа скорости элементарного этапа реакции является функцией разности свободных энергий Гиббса между реагентами и переходным состоянием. Эта зависимость между кинетикой и свободной энергией лежит в основе линейных соотношений «свободная энергия – скорость реакции», используемых для корреляции кинетических параметров в семействе реакций.

Используя константу скорости теории переходного состояния (уравнение 1.15) и законы классической термодинамики, можно вывести зависимость константы скорости от давления:

$$\left(\frac{\partial \ln k_x}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_x^*}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta v^*}{RT} + \left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T \quad (1.17)$$

где  $v^*$  – активационный объём, то есть разность между частными молярными объёмами активированного комплекса и реагентов:

$$\Delta v^* = \bar{v}^* - v_A \bar{v}_A - v_B \bar{v}_B \quad (1.18)$$

Второй член в правой части уравнения (1.17),  $\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T$ , часто пренебрегается из-за недостатка информации и принимается равным единице. Тем не менее, экспериментальные измерения зависимости константы скорости от давления учитывают влияние давления на коэффициент передачи. Подробное обсуждение представлено в источнике [67].

Предполагая, что кинетика зависит от изменения свойств и фазового поведения, кажущийся активационный объём реакции в сверхкритической жидкости может быть связан с резким изменением свойств сверхкритических жидкостей вблизи критической точки.

Активационные объёмы реакций в жидкой фазе обычно находятся в диапазоне  $\Delta v^* = -50$  и  $30$  см<sup>3</sup>/моль. Для реакций в жидкостях, находящихся вблизи их критических точек, сообщается о кажущихся активационных объёмах порядка  $\Delta v^* = 1000$  см<sup>3</sup>/моль. По мере удаления от критической точки активационные объёмы приближаются к значениям, характерным для жидкой фазы [12].

#### Эффект растворителя

Теория переходного состояния предоставляет основу для изучения и объяснения влияния растворителя на химические реакции. Влияние растворителя особенно важно для реакций в сверхкритических флюидах. В некоторых случаях возникает интерес к управлению этими эффектами, тогда как в других они используются для получения информации на молекулярном уровне. В данной секции рассматривается только элементарная бимолекулярная реакция  $A + B \rightarrow C$ , однако представленные методы могут быть легко распространены на другие типы реакций. Константа скорости бимолекулярной реакции в данном растворителе может быть выражена через константу скорости  $k_0$  в идеальной жидкой фазе следующим образом:

$$k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{M^*}} \quad (1.19)$$

Коэффициенты активности могут быть выведены из молекулярной термодинамики для количественной оценки влияния растворителя на химическую кинетику в соответствующих случаях. Теория регулярных растворов выражает коэффициент активности следующим образом:

$$RT \ln \gamma_i = V_i (\delta_i - \bar{\delta})^2 \quad (1.20)$$

где  $\delta_i$  и  $V_i$  – параметр растворимости и молярный объём компонента  $i$ , а  $\bar{\delta}$  – параметр растворимости растворителя.

Объединяя эту модель коэффициента активности с выражением для константы скорости в уравнении (1.19), получаем:

$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{V_A(\delta_A - \bar{\delta})^2 + V_B(\delta_B - \bar{\delta})^2 - V_{M^*}(\delta_{M^*} - \bar{\delta})^2}{RT} \quad (1.21)$$

Это выражение позволяет установить корреляцию или предсказать влияние растворителей с различными параметрами растворимости на константу скорости. Задачу можно упростить, предположив, что молярный объём активированного комплекса равен сумме молярных объёмов реагентов [64]:

$$V_{M^*} = V_A + V_B \quad (1.22)$$

Согласно уравнению (1.21), логарифм отношения констант скорости линейно зависит от параметра растворимости растворителя  $\bar{\delta}$ . Это было подтверждено экспериментально для реакций в ряде различных жидких растворителей [65, 69], а также для реакций гидролиза в сверхкритической воде, где параметр растворимости изменялся за счёт варьирования плотности [70].

Диэлектрическая проницаемость может использоваться для установления корреляции кинетики реакций в растворе, включающих полярные молекулы. На основе законов электростатики Кирквуд вывел, что свободная энергия точечного диполя с дипольным моментом  $\mu$  в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  изменяется в соответствии с уравнением (1.23) [71].

$$\Delta G \sim \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (1.23)$$

Комбинирование свободной энергии с выражением теории переходного состояния для константы скорости приводит к выводу, что константа скорости должна линейно изменяться в зависимости от величины  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  на полулогарифмическом графике. Эта зависимость была подтверждена для реакций в жидкой фазе. Кинетика также может коррелироваться через  $1/\epsilon$ , поскольку эта величина линейно связана с  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  [64].

Ионная сила ( $I$ ) также является свойством растворителя, которое может влиять на реакции, включающие ионы или полярные молекулы. Влияние ионной силы на химическую реакцию, протекающую с участием ионов при низких концентрациях, можно вывести из теории переходного состояния и выражения Дебая–Хюккеля для коэффициентов активности, что приводит к уравнению (1.24):

$$\ln k \cong \ln k_0 + 2z_A z_B \alpha \sqrt{I} \quad (1.24)$$

где  $z_i$  – заряд частицы  $i$ ,  $\alpha$  – константа, а  $k$  – константа скорости при бесконечном разведении в данном растворителе.

Согласно уравнению (1.24), константа скорости изменяется пропорционально квадратному корню из ионной силы, что демонстрирует влияние солей [64].

Химические реакции также могут подвергаться влиянию эффектов «клетки» со стороны растворителя. Молекулы растворителя способны формировать вокруг реагирующих частиц своеобразную клетку. В таком случае скорость реакции зависит от скорости взаимодействия промежуточных частиц внутри клетки, а также от скорости их выхода из неё [64]. Высокая плотность, низкая диффузия и высокая вязкость увеличивают вероятность того, что эффекты растворной клетки будут вносить вклад в наблюдаемую кинетику.

Взаимодействие растворённого вещества с растворителем может влиять на его электронные энергетические уровни. Изменение электронного спектра поглощения растворённого вещества под воздействием растворителя называется сольватохромизмом. Растворитель способен изменять длину волны максимального поглощения  $\lambda_{max}$ . Это влияние выражается через переходную энергию ( $E_T$ ):

$$E_T = \frac{h \cdot c \cdot N_{Av}}{\lambda_{max}}, \quad (1.25)$$

где  $c$  – скорость света,  $h$  – постоянная Планка,  $N_{Av}$  – число Авогадро.

Сольватохромные шкалы могут использоваться для корреляции влияния растворителя на константы скорости в жидком состоянии, но также могут быть применены к сверхкритическим жидкостям [68]. Константы скорости часто можно выразить в виде линейной зависимости от энергии перехода, как в уравнении (1.26), где  $a$  и  $b$  являются параметрами, не зависящими от давления:

$$\ln k_x = -aE_T + b \quad (1.26)$$

Тогда объем активации можно определить как:

$$\Delta v^* = aRT \left( \frac{\partial E_T}{\partial \rho} \right)_T \rho k_T \quad (1.27)$$

Таким образом, данные о сольватохромном сдвиге могут быть использованы для определения объемов активации [64].

Модели реакционных путей рассматривают только наблюдаемые виды веществ в ходе реакции. Закон скорости на уровне реакционных путей объединяет многоступенчатый процесс в одно выражение. На этом уровне кинетическое уравнение скорости для гомогенных процессов может быть определено либо через порядок реакции, либо на основе стехиометрии реакции. Реакции в воде ( $H_2O$ ) часто являются реакциями второго порядка, но могут описываться как псевдопервого порядка, если  $H_2O$  присутствует в значительном избытке по сравнению с концентрацией другого реагента [12]. Например, закон скорости для реакции  $A + B \rightarrow D + E$  на уровне реакционных путей выражается уравнением (1.28), где  $K$  — константа равновесия [64].

$$r = k(C_A C_B - \frac{C_D C_E}{K}) \quad (1.28)$$

Поскольку реакционный путь представляет собой совокупность нескольких механистических стадий, закон скорости на уровне путей является упрощением закона скорости на механистическом уровне [64]. В качестве примера рассматривается декарбоксилирование пропиоловой кислоты в гидротермальной воде (уравнение 1.29), представленное Бриллом и Сэвиджем [62]. Скорость декарбоксилирования пропиоловой кислоты может быть определена по количеству разложившейся пропиоловой кислоты и образовавшегося  $CO_2$ , как показано на рисунке 5.

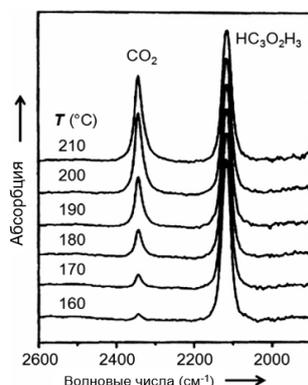
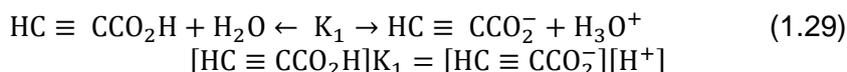


Рисунок 5 – ИК-спектры пропускания для декарбоксилирования 0,5 моляльной пропиоловой кислоты в зависимости от температуры и давления [64].

Поскольку пропиоловая кислота является умеренно сильной кислотой, необходимо учитывать её ионизацию, как показано в уравнении (1.29). Даже при давлении  $P = 27.5$  МПа и температуре  $T = 160^\circ C$  кислота ионизирована примерно на 5% [64].



Таким образом, общее количество выделенного  $CO_2$ , обозначаемое как  $[CO_2]_t$ , включает вклад как нейтральной формы кислоты, так и её ионизированной формы (уравнение 1.30).

Поскольку скорость установления кислотно-основного равновесия намного выше скорости реакции декарбоксилирования, равновесие поддерживается на протяжении всего

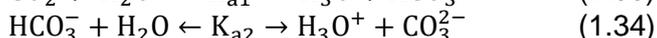
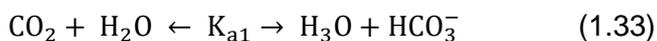
процесса. Кроме ионизации кислоты, также необходимо учитывать закон сохранения массы и закон сохранения заряда (уравнения 1.31 и 1.32).

$$[\text{CO}_2]_t = [\text{CO}_2]_{\text{free}} + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1.30)$$

$$[\text{HC} \equiv \text{CCO}_2\text{H}]_0 = [\text{HC} \equiv \text{CCO}_2\text{H}]_t + [\text{HC} \equiv \text{CCO}_2^-]_t + [\text{CO}_2]_t \quad (1.31)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HC} \equiv \text{CCO}_2^-] \quad (1.32)$$

Равновесные реакции гидролиза  $\text{CO}_2$ , записанные в уравнениях (1.33) и (1.34), можно не учитывать при значении pH пропиоловой кислоты ( $\text{pH} = 1.91$  при  $T = 25^\circ\text{C}$ ). В этом случае  $[\text{CO}_2]_t = [\text{CO}_2]_{\text{free}}$ .



Следовательно, получается уравнение (1.35), которое можно использовать, когда  $[\text{CO}_2]$  применяется для обозначения скорости реакции.

$$\ln([\text{HC} \equiv \text{CCO}_2\text{H}]_t) = \ln([\text{HC} \equiv \text{CCO}_2\text{H}]_0 - [\text{CO}_2]_t) - \ln\left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]}\right) \quad (1.35)$$

Зная концентрацию пропиоловой кислоты как функцию времени, можно решить уравнение скорости первого порядка (уравнение 1.36) в зависимости от времени, чтобы определить константу скорости  $k$ .

Кроме того, поскольку экспериментальная концентрация пропиоловой кислоты также определяется по площади полосы инфракрасного поглощения  $C \equiv C$ , скорость реакции можно вычислить напрямую по уравнению (1.36).

Изменения логарифма концентрации кислоты в зависимости от времени пребывания, основанные на уменьшении интенсивности колебательного режима  $C \equiv C$  кислоты и образовании  $\text{CO}_2$ , представлены на рисунке 6 (слева). Приблизительная линейность этих графиков скорости реакции указывает на то, что декарбоксилирование пропиоловой кислоты является реакцией первого порядка или псевдопервого порядка. На рисунке 6 (справа) показан график Аррениуса, основанный на среднем значении констант скорости для  $\text{CO}_2$  и пропиоловой кислоты. Сравнение рассчитанного и наблюдаемого профилей концентраций веществ представлено на рисунке 6.

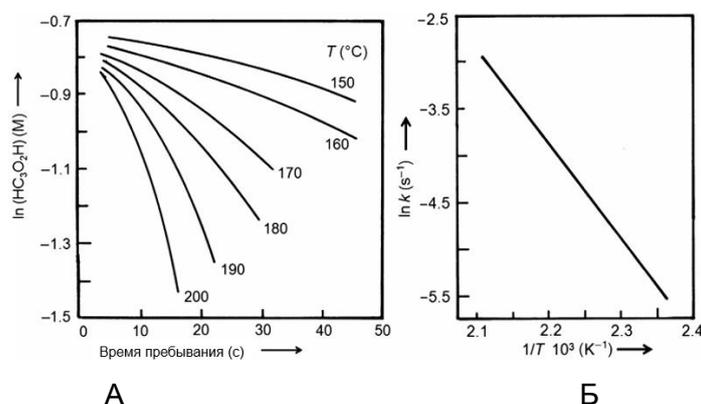


Рисунок 6 – Декарбоксилирование пропиоловой кислоты, полученное на основе ИК-спектров образования  $\text{CO}_2$  и концентрации алкиновой группы (А); График Аррениуса для декарбоксилирования пропиоловой кислоты (Б) [64].

$$[\text{HC} \equiv \text{CCO}_2\text{H}]_t = [\text{HC} \equiv \text{CCO}_2\text{H}]_0 \exp(-kt) \quad (1.36)$$

Процедура расчета  $[\text{H}^+]$  на основе наблюдаемой  $[\text{CO}_2]$  более сложна, чем расчет на основе связи  $C \equiv C$  аниона пропиолата, поскольку становятся значимыми уравнения (1.30) и (1.31). Поэтому кинетическое определение удобнее проводить, опираясь на интенсивность инфракрасного поглощения по связи  $C \equiv C$ .

Укрупнённые или глобальные модели устанавливают общие закономерности скорости реакции в терминах числовых переменных [10]. Результаты экспериментов соотносятся с феноменологическими кинетическими моделями. Данный подход не даёт непосредственного

представления о механизме реакции, но позволяет создать математическую модель, пригодную для инженерных расчётов (рис. 7). Эти феноменологические кинетические модели выражаются в форме, представленной в уравнении (1.37) [64].

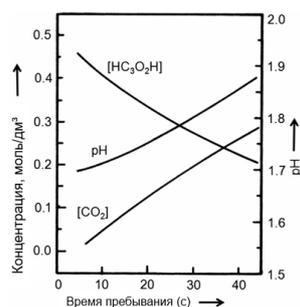


Рисунок 7 – Концентрация веществ при декарбосилировании пропиоловой кислоты,  $T = 180^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 27,5 \text{ МПа}$  [64].

$$\frac{dC_i}{dt} = r_i = -A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \prod C_i^{a_i} \quad (1.37)$$

Порядок реакции ( $a_i$ ) и параметры Аррениуса ( $A, E_a$ ) в общем коэффициенте скорости рассматриваются как настраиваемые параметры для согласования со скоростью реакции  $r_i$ . Уравнение скорости комбинируется с уравнением, описывающим процессы течения и реакции в реакторе, используемом в эксперименте.

Уравнение Аррениуса (Уравнение 1.38) описывает температурную зависимость константы скорости реакции:

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (1.38)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный фактор, а  $E_a$  – энергия активации.

Эти величины могут быть выражены в термодинамических терминах как энтропия активации ( $\Delta S^A$ ) и энтальпия активации ( $\Delta H^A$ ) соответственно, согласно уравнениям (1.39) и (1.40):

$$\Delta S^A = R \ln A - R \ln\left(\frac{kT}{h}\right) - R \quad (1.39)$$

$$\Delta H^A = E_a - RT \quad (1.40)$$

с  $k$  — постоянной Больцмана и  $h$  — постоянной Планка.

Знание о температурной зависимости константы скорости реакции позволяет ограниченно экстраполировать скорость реакции, если предположить, что механизм реакции не изменяется и что влияние изменений свойств  $H_2O$  на скорость реакции понимается [64].

Для реакций, скорость которых зависит только от концентрации одного компонента (обычно органического соединения), уравнение (1.37) можно решить аналитически для превращения реагента,  $X$ , полученного в изотермическом реакторе. Результатом будет уравнение (1.41), которое действительно для реакций в жидкости и в сверхкритической воде, при условии, что реакция имеет пренебрежимо малое влияние на общее количество вещества в системе [64].

$$X = 1 - \left(1 + (a - 1) A e^{\frac{-E_a}{RT}} [\text{organic}]_0^{a-1} t\right)^{\frac{1}{1-a}} \quad \text{for } a \neq 1 \quad (1.41)$$

Это уравнение также можно применить для реакций, в которых вода участвует в реакции, при условии, что концентрация воды высока и её можно считать практически постоянной в течение реакции. В таких случаях константа скорости включает концентрацию воды и любых других реагентов, присутствующих в больших количествах. Численные значения параметров в уравнении скорости могут быть определены путём подбора набора экспериментальных данных к модельному уравнению с использованием нелинейного регрессионного анализа [64].

Второй подход заключается в разработке детализированной модели химической кинетики, основанной на управляющем механизме реакции. Эта модель предоставляет информацию о промежуточных продуктах реакции и скоростях отдельных этапов. Примером

является исследование Эдерера [72], которые использовали подход детализированной модели химической кинетики для моделирования пиролиза т-бутилбензола в сверхкритической воде. Была выдвинута совокупность элементарных реакционных шагов, чтобы объяснить основную химию процесса. Шаги были выбраны на основе хорошо изученной термической химии углеводородов. Назначение констант скорости для каждого шага позволило связать механизм с уравнением проектирования реактора, чтобы смоделировать реагирующую систему. Модель позволила выявить химические причины различий, наблюдаемых экспериментально при термическом пиролизе и гидролизе в сверхкритической воде [64].

Поверхностно каталитические реакции – это гетерогенные процессы, в которых закон скорости значительно сложнее, чем для гомогенных систем. На сегодняшний день самым популярным и успешным способом описания каталитической кинетики является формализм Лангмюра-Хиншелвуда-Хоугана-Уотсона [64, 73]. Гетерогенные законы скорости обсуждаются в рамках классического формализма, заданного уравнением (1.42).

$$r = \frac{\text{(кинетическая группа)}(\text{группа движущих сил})}{(\text{группа адсорбции})^n} \quad 1.42$$

Кинетическая группа содержит константу скорости для шага, определяющего скорость реакции. Группа движущих сил связана с концентрациями реагентов и продуктов, а следовательно, и с константой равновесия реакции, которая изначально велика и уменьшается по мере протекания реакции. Группа адсорбции включает термин для каждого химического компонента, который адсорбируется на поверхности [64].

Поверхностные реакции при гидротермальных условиях всё ещё находятся на стадии исследования. Одним из эффектов является то, что такие вещества, как CO, могут извлекать металлы (например, Ni) из стали и образовывать высокотоксичный Ni(CO)<sub>4</sub> при гидротермальных условиях [64, 74].

### **Заключение**

Современные методы переработки с использованием сверхкритических флюидов открывают новые перспективы в области нефтепереработки и экологической безопасности. Проведенный литературный анализ показал, что наиболее эффективными и экологически безопасными методами являются сверхкритическая экстракция и сверхкритическое окисление, позволяющие значительно снизить содержание сернистых соединений, асфальтенов и тяжелых металлов, а также повысить качество извлекаемых углеводородов.

Сверхкритическая экстракция с использованием CO<sub>2</sub> и пропан-бутановых смесей показывают высокую эффективность в процессах масса обмена, что делает её перспективной для применения в переработке тяжелой нефти. При этом выбор оптимальных условий процесса – температуры, давления и соотношения растворителей играет ключевую роль в оптимизации выхода целевых фракций.

Применения сверхкритической воды, обеспечивает полное разрушение органических соединений в нефтяных остатках, что делает этот метод наиболее эффективным для утилизации отходов. Однако его основным недостатком является высокая энергоёмкость процесса, связанная с достижением воды до сверхкритического состояния. Тем не менее, разработка катализаторов и комбинированных методов может повысить экономическую эффективность данного подхода.

Данный метод переработки развивается и перспективы дальнейших исследований включают разработку новых комбинированных методов на основе сверхкритических флюидов, оптимизацию технологических параметров и внедрение математического моделирования для прогнозирования эффективности экстракции. Также изучается возможности масштабирования процессов и их интеграции в существующие нефтеперерабатывающие технологий. В долгосрочной перспективе использование сверхкритических флюидов может сыграть ключевую роль в повышении рентабельности переработки тяжелой нефти и нефтяных отходов. Дополнительным преимуществом сверхкритических флюидов являются возможность регенерации растворителей, что делает эти технологии более устойчивыми по сравнению с традиционными методами переработки.

## Список литературы

1. Industrial applications of supercritical fluids: A review / Z. Knez et al // *Energy*. – 2014. – Vol. 77. – P. 235-243.
2. Ortiz F. The use of process simulation in supercritical fluids applications / F. Ortiz, A. Kruse // *Reaction Chemistry and Engineering*. – 2020. – Vol. 5. – P. 424-451.
3. Supercritical Fluid Extraction: A Review / T. Ahmad et al // *Journal of Biological and Chemical Chronicles*. – 2019. – Vol. 5, № 1. – P. 114-122.
4. Manjare S.D., Dhingra K. Supercritical fluids in separation and purification: A review / Manjare S.D., Dhingra K. // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2019. – Vol. 2. – P. 463-484.
5. Prasada S.K. A review of the supercritical CO<sub>2</sub> fluid applications for improved oil and gas production and associated carbon storage / S.K. Prasada, J.S. Sangwai, H.S. Byun // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. – 2023. – Vol. 72. – P. 102479.
6. Manjare S.D. Supercritical fluids in separation and purification: A review / S.D. Manjare, K. Dhingra // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2019. – Vol. 2. – P. 463-484.
7. Knapik E. Chemistry of Reservoir Fluids in the Aspect of CO<sub>2</sub> Injection for Selected Oil Reservoirs in Poland / E. Knapik, K. Chruszcz-Lipska // *Energies*. – 2020. – Vol. 13. – P. 6456.
8. Boyère C. Input of supercritical carbon dioxide to polymer synthesis: An overview / C. Boyère, C. Jérôme, A. Debuigne // *European Polymer Journal*. – 2014. – Vol. 61. – P. 45-63.
9. Application of Fluids in Supercritical Conditions in the Polymer Industry / K. Tutek et al // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – P. 729.
10. Daneshyan S. Utilization of CO<sub>2</sub> in supercritical conditions for the synthesis of cyclic poly (N-isopropylacrylamide) via emulsion and homogeneous reactions / S. Daneshyan, G. Sodeifian // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12. – P. 17459.
11. Описание и обобщение растворимости веществ в сверхкритических флюидах: учебное пособие / Т.Р. Билалов и др. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2020. – 129 с.
12. La H. Extraction of Bitumen from Athabasca Oil Sand Slurry Using Supercritical Carbon Dioxide: Master's Thesis / H. La – University of Alberta, 2011. – 41 p.
13. Kamal G. Industrial applications of supercritical fluid extraction: A review / G. Kamal, A. Sumit, K. Anil // *International Journal of Chemical Studies*. – 2017. – Vol. 5. – P. 336-340.
14. Koch T.J. Catalytic supercritical fluid extraction: Selective hydroformylation of olefin mixtures using scCO<sub>2</sub> solubility for differentiation / T.J. Koch, S.L. Desset, W. Leitner // *Green Chemistry*. – 2010. – Vol. 12. – P. 1719-1721.
15. Supercritical fluid extraction for the determination of optimum oil recovery conditions / A.H. Al-Marzouqi et al // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2007. – Vol. 55. – P. 37-47.
16. Marchetto F. A Review of Supercritical Fluid Extraction Technology and Application / F. Marchetto, A.A. Aziz // *Journal Teknologi (Sciences & Engineering)*. – 2014. – Vol. 69, № 6. – P. 27-31.
17. URACA Company. High-Pressure Pumps [Electronic resource]. – Available online: <https://www.uraca.com/ru/sistemy-i-izdelija/nasosy/> (accessed on 29 November 2021).
18. Bilalov T.L. Calculation of the solubility of aromatic hydrocarbons in supercritical media based on the entropy method of similarity theory / T.L. Bilalov, F.M. Gumerov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 4. – P. 387-401.
19. Carmela S.R. Experiments and Modeling of Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Lipids from Microalgae: Master's Thesis / S.R. Carmela. – University of Padua, 2014. – 164 p.
20. Rój E. Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction and Its Applications. – Polish Foundations of the Opportunities Industrialization Centers / E. Rój // OIC Poland, Lublin, Poland, 2014.
21. Fracture propagation mechanism and application of supercritical CO<sub>2</sub> fracturing in shale: A review / Y.X. Sun et al // *Petroleum Science*. – 2025.
22. Pereira C.G. Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds: Fundamentals, Applications and Economic Perspectives / C.G. Pereira, M.A.A. Meireles // *Food and Bioprocess Technology*. – 2010. – Vol. 3, № 3. – P. 340-372.
23. Lyadova A.S. Extraction and Refining of Heavy Crude Oils: Problems and Prospects / A.S. Lyadova, N.N. Petrukhina // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – Vol. 91, № 12. – P. 1912-1921.
24. Magomedova R.N. Solvent demetallization of heavy petroleum feedstock using supercritical carbon dioxide with modifiers / R.N. Magomedova, A.V. Pripakhaylo, T.A. Maryutina // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2017. – Vol. 119. – P. 150-158.

25. Micro-mechanical properties of shale due to water/supercritical carbon dioxide-rock interaction / N. Li et al // *Petroleum Exploration and Development*. – 2023. – Vol. 50, № 4. – P. 1001-1012.
26. Pripakhaylo A.V. Separation of Heavy Oil into Narrow Fractions by Supercritical Fluid Extraction Using a CO<sub>2</sub>-Toluene Mixture / A.V. Pripakhaylo, R.N. Magomedova, T.A. Maryutina // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 74. – P. 401-409.
27. Supercritical methanol as an effective medium for producing asphaltene-free light fraction oil from vacuum residue / W. Kwek et al // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2017. – Vol. 133. – P. 184-194.
28. More S.R. Effect of Supercritical CO<sub>2</sub> as Reaction Medium for Selective Hydrogenation of Acetophenone to 1-Phenylethanol / S.R. More, G.D. Yadav // *ACS Omega*. – 2018. – Vol. 3. – P. 7124-7132.
29. Koch T.J. Catalytic supercritical fluid extraction: Selective hydroformylation of olefin mixtures using scCO<sub>2</sub> solubility for differentiation / T.J. Koch, S.L. Desset, W. Leitner // *Green Chemistry*. – 2010. – Vol. 12. – P. 1719-1721.
30. Continuous Flow Hydroformylation of Alkenes in Supercritical Fluid Ionic Liquid Biphasic Systems / P. Webb et al // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – P. 15577-15588.
31. Makaryan I.A. The Use of SCF Technologies in the Chemical and Petrochemical Industries (Review) / I.A. Makaryan, A.Y. Kostin, I.V. Sedov // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – Vol. 60, № 3. – P. 270-282.
32. Determination of the Diffusion Coefficient of Supercritical CO<sub>2</sub> in Low-Permeability Formation Cores / H. Tu et al // *Energy & Fuels*. – 2020. – Vol. 34. – P. 2001-2014.
33. Solubility of inorganic salts in sub and supercritical hydrothermal environment: Application to SCWO processes / T. Voisin et al // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2017. – Vol. 120. – P. 18-31.
34. Li Y. Supercritical Water Oxidation for Environmentally Friendly Treatment of Organic Wastes / Y. Li, S. Wang // *Advanced Supercritical Fluids Technologies*. – 2020. – P. 1-28.
35. Status and prospect of oil recovery from oily sludge: A review / K. Hui et al // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 13. – P. 6523-6543.
36. Supercritical water oxidation of oil-based drill cuttings / Z. Chen et al // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 332. – P. 205-213.
37. Experimental study on harmless disposal of waste oil-based mud using supercritical carbon dioxide extraction / B. Ma et al // *Fuel*. – 2019. – Vol. 252. – P. 722-729.
38. Wei H. Optimization of oil-based drilling cuttings treatment process by supercritical CO<sub>2</sub> fluid using response surface methodology / H. Wei, H. He, Y. Zhang // *Chinese Journal of Environmental Engineering*. – 2017. – Vol. 11. – P. 6050-6055.
39. Extraction of Petroleum Products and Asphaltene-Resin Mixtures from Highly Watered Oil Sludge with Supercritical Fluid Method / V.F. Khayrutdinov et al, Gabitova A.R., Gumerov F.M., Gabitov R.F., Kurdyukov A.I. // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 2019. – Vol. 13. – P. 1128-1130.
40. Gumerov F.M. Mathematical modeling of technology for disposal of oil sludge with the use of liquid and supercritical fluid extraction processes / F.M. Gumerov, V.F. Khayrutdinov, M.I. Farakhov // *Journal of Engineering and Applied Science*. – 2016. – Vol. 11. – P. 2024-2027.
41. Deep Insights into Heavy Oil Upgrading Using Supercritical Water by a Comprehensive Analysis of GC, GC-MS, NMR, and SEM – EDX with the Aid of EPR as a Complementary Technical Analysis / R. Djimasbe et al // *ACS Omega*. – 2021. – Vol. 6. – P. 135-147.
42. Supercritical Fluid Application in the Oil and Gas Industry: A Comprehensive Review / P.L. Pavlova et al // *Sustainability*. – 2022. – Vol. 14. – P. 698.
43. Иманбаев Е.И. Использование сверхкритических флюидов для извлечения природных битумов из нефтебитуминозных пород / Е.И. Иманбаев, Е.К. Онгарбаев, Е. Тилеуберди // *Горение и плазмохимия*. – 2020. – Т. 18. – С. 218-226.
44. Experimental Study on Harmless Disposal of Waste Oil-Based Mud Using Supercritical Carbon Dioxide Extraction / B. Maa et al // *Fuel*. – 2019. – Vol. 252. – P. 722-729.
45. Supercritical Fluid Propane–Butane Extraction Treatment of Oil-Bearing Sands / V.F. Khairutdinov et al // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2017. – Vol. 51, № 3. – P. 299-306.

46. Dissolution Behavior of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Heavy Oil in the Presence of Supercritical Cyclohexane / X. Zhao et al // ACS Omega. – 2024. – Vol. 9. – P. 252-263.
47. Desulfurization of Sulfur-Containing Compounds in Heavy Oil in the Presence of Supercritical Methanol / T. Yan et al // Energy Fuels. – 2020. – Vol. 34. – P. 2958-2968.
48. Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтяных шламов / Ф.М. Гумеров и др. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2016. – Т. 11, № 2. – С. 75-83.
49. Увеличение функциональности карбонатного щебня посредством сверхкритической флюидной импрегации битуминозными соединениями / Ф.М. Гумеров и др. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. – 2015. – Т. 10, № 2. – С. 4-15.
50. Supercritical Fluid Extraction of Bitumen Using Chemically Modified Carbon Dioxide / H.L. Cosseya et al // The Journal of Supercritical Fluids. – 2019. – Vol. 154. 104599.
51. Kinetic Study for the Ashalcha Heavy Crude Oil Upgrading at Supercritical Water Conditions / G. Félix et al // Fuel. – 2025. – Vol. 380. – P. 133145.
52. Radfarnia H.R. Supercritical Water Treatment of Oil Sludge, A Viable Route to Valorize Waste Oil Materials / H.R. Radfarnia, C. Khulbe, E.C. Little // Fuel. – 2015. – Vol. 159. – P. 653-658.
53. Sato T. Itoh N. Effect of CO Addition on Upgrading Bitumen in Supercritical Water / T. Sato, T. Sumita, N. Itoh // The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – Vol. 104. – P. 171-176.
54. Experimental Investigation of the Rheological Properties of a Typical Waxy Crude Oil Treated with Supercritical CO<sub>2</sub> and the Stability Change in Its Emulsion / G. Sun et al // Energy Fuels. – 2019. – Vol. 33. – P. 4731-4739.
55. Kozhevnikov I. Transformation of Petroleum Asphaltenes in Supercritical Water / I. Kozhevnikov, A. Nuzhdin, O. Martyanov // Journal of Supercritical Fluids – 2010. – Vol. 55. – P. 217-222.
56. An Optimization Study on Heavy Oil Upgrading in Supercritical Water Through the Response Surface Methodology (RSM) / M. Hosseinpour et al // Fuel. – 2020. – Vol. 271. – P. 117618.
57. Conversion of High-Viscosity Oil of Ashalchinsk Deposit in the Presence of Activated Carbon and Supercritical Aqueous Fluid / E.G. Moiseeva et al // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2021. – Vol. 57. – P. 746-752.
58. Structural Parameters of Resins and Asphaltenes of Natural Asphaltite and Products of Its Conversion in Supercritical Water / V.R. Antipenko et al // AIP Conf. Proc. – 2020. – Vol. 2310. 020022.
59. Critical Review of Asphaltene Properties and Factors Impacting Its Stability in Crude Oil / S. Fakher et al // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2020. – Vol. 10. – P. 1183-1200.
60. Mechanism of Asphaltene Aggregation Induced by Supercritical CO<sub>2</sub>: Insights from Molecular Dynamics Simulation / B. Liu et al // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – P. 50786-50793.
61. Gregoli A.A. Process for Converting Heavy Crudes, Tars, and Bitumens to Lighter Products in the Presence of Brine at Supercritical Conditions / A.A. Gregoli, U.M. Oko, F. Leder // US Patent № 4, 818, 370. – 1989.
62. Brill T.B. Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Organic Reactions / T.B. Brill, P.E. Savage // D.A. Palmer, R. Fernandez-Prini, A.H. Harvey (Eds.), Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions. – Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2004. – P. 643-675.
63. Akiya N. Role of Water in Formic Acid Decomposition / N. Akiya, P.E. Savage // AIChE Journal. – 1998. – Vol. 44. – P. 405-415.
64. Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals / P.E. Savage et al // AIChE Journal. – 1995. – Vol. 41. – P. 1723-1778.
65. Moore J.W. Kinetics and Mechanism / J.W. Moore, R.G. Pearson. – 3rd ed. – Wiley, New York, 1981.
66. Sandler S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics / S.I. Sandler. – 2nd ed. – Wiley, New York, 1989.
67. Van Eldik R. Activation and Reaction Volumes in Solution 2 / R. Van Eldik, T. Asano, W.J. LeNoble // Chem. Rev. – 1989. – Vol. 89. – P. 549-688.
68. Johnston K.P. Extreme Solvent Effects on Reaction Rate Constants at Supercritical Fluid Conditions / K.P. Johnston, C. Haynes // AIChE Journal. – 1987. – Vol. 33. – P. 2017-2026.
69. Eckert C.A. Molecular Thermodynamics for Chemical Reactor Design / C.A. Eckert, C.K. Hsieh, J.R. McCabe // AIChE J. – 1974. – Vol. 20. – P. 20-36.

70. Hydrolysis in Supercritical Water: Identification and Implication of a Polar Transition State / G.L. Huppert et al // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1989. – Vol. 28. – P. 161-165.
71. Connors K.A. *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution* / K.A. Connors. – VCH Publishers, New York, 1990.
72. Modelling of the Pyrolysis of Tert-Butylbenzene in Supercritical Water / H.J. Ederer et al // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 1999. – Vol. 15. – P. 191-204.
73. Froment G.F. *Chemical Reactor Analysis and Design*. – 2nd ed. / G.F. Froment, K.B. Bischoff. – Wiley, New York, 1990.
74. Miksa D. Spectroscopy of hydrothermal reactions. 17. Kinetics of the surface catalyzed water gas shift reaction with inadvertent formation of Ni(CO)<sub>4</sub> / D. Miksa, T.B. Brill // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – Vol. 40. – P. 3098-3103.

### References

1. Industrial applications of supercritical fluids: A review / Z. Knez et al // *Energy*. – 2014. – Vol. 77. – P. 235-243. (In English).
2. Ortiz F. The use of process simulation in supercritical fluids applications / F. Ortiz, A. Kruse // *Reaction Chemistry and Engineering*. – 2020. – Vol. 5. – P. 424-451. (In English).
3. Supercritical Fluid Extraction: A Review / T. Ahmad et al // *Journal of Biological and Chemical Chronicles*. – 2019. – Vol. 5, № 1. – P. 114-122. (In English).
4. Manjare S.D., Dhingra K. Supercritical fluids in separation and purification: A review / Manjare S.D., Dhingra K. // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2019. – Vol. 2. – P. 463-484. (In English).
5. Prasada S.K. A review of the supercritical CO<sub>2</sub> fluid applications for improved oil and gas production and associated carbon storage / S.K. Prasada, J.S. Sangwai, H.S. Byun // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. – 2023. – Vol. 72. – R. 102479. (In English).
6. Manjare S.D. Supercritical fluids in separation and purification: A review / S.D. Manjare, K. Dhingra // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2019. – Vol. 2. – P. 463-484. (In English).
7. Knapik E. Chemistry of Reservoir Fluids in the Aspect of CO<sub>2</sub> Injection for Selected Oil Reservoirs in Poland / E. Knapik, K. Chruszcz-Lipska // *Energies*. – 2020. – Vol. 13. – R. 6456. (In English).
8. Boyère C. Input of supercritical carbon dioxide to polymer synthesis: An overview / C. Boyère, C. Jérôme, A. Debuigne // *European Polymer Journal*. – 2014. – Vol. 61. – P. 45-63. (In English).
9. Application of Fluids in Supercritical Conditions in the Polymer Industry / K. Tutek et al // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – R. 729. (In English).
10. Daneshyan S. Utilization of CO<sub>2</sub> in supercritical conditions for the synthesis of cyclic poly (N-isopropylacrylamide) via emulsion and homogeneous reactions / S. Daneshyan, G. Sodeifian // *Scientific Reports*. – 2022. – Vol. 12. – R. 17459. (In English).
11. Описание и обобщение растворимости веществ в сверхкритических флюидах: учебное пособие / T.R. Bilalov i dr. – Kazan': Izd-vo KNITU, 2020. – 129 s. (In Russian).
12. La H. Extraction of Bitumen from Athabasca Oil Sand Slurry Using Supercritical Carbon Dioxide: Master's Thesis / H. La – University of Alberta, 2011. – 41 p. (In English).
13. Kamal G. Industrial applications of supercritical fluid extraction: A review / G. Kamal, A. Sumit, K. Anil // *International Journal of Chemical Studies*. – 2017. – Vol. 5. – P. 336-340. (In English).
14. Koch T.J. Catalytic supercritical fluid extraction: Selective hydroformylation of olefin mixtures using scCO<sub>2</sub> solubility for differentiation / T.J. Koch, S.L. Desset, W. Leitner // *Green Chemistry*. – 2010. – Vol. 12. – P. 1719-1721. (In English).
15. Supercritical fluid extraction for the determination of optimum oil recovery conditions / A.H. Al-Marzouqi et al // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2007. – Vol. 55. – P. 37-47. (In English).
16. Marchetto F. A Review of Supercritical Fluid Extraction Technology and Application / F. Marchetto, A.A. Aziz // *Journal Teknologi (Sciences & Engineering)*. – 2014. – Vol. 69, № 6. – P. 27-31. (In English).
17. URACA Company. High-Pressure Pumps [Electronic resource]. – Available online: <https://www.uraca.com/ru/sistemy-i-izdelija/nasosy/> (accessed on 29 November 2021). (In English).

18. Bilalov T.L. Calculation of the solubility of aromatic hydrocarbons in supercritical media based on the entropy method of similarity theory / T.L. Bilalov, F.M. Gumerov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 4. – P. 387-401. (In English).
19. Carmela S.R. Experiments and Modeling of Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Lipids from Microalgae: Master's Thesis / S.R. Carmela. – University of Padua, 2014. – 164 p. (In English).
20. Rój E. Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction and Its Applications. – Polish Foundations of the Opportunities Industrialization Centers / E. Rój // OIC Poland, Lublin, Poland, 2014. (In English).
21. Fracture propagation mechanism and application of supercritical CO<sub>2</sub> fracturing in shale: A review / Y.X. Sun et al // *Petroleum Science*. – 2025. (In English).
22. Pereira C.G. Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds: Fundamentals, Applications and Economic Perspectives / C.G. Pereira, M.A.A. Meireles // *Food and Bioprocess Technology*. – 2010. – Vol. 3, № 3. – P. 340-372. (In English).
23. Lyadova A.S. Extraction and Refining of Heavy Crude Oils: Problems and Prospects / A.S. Lyadova, N.N. Petrukhina // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – Vol. 91, № 12. – P. 1912-1921. (In English).
24. Magomedova R.N. Solvent demetallization of heavy petroleum feedstock using supercritical carbon dioxide with modifiers / R.N. Magomedova, A.V. Pripakhaylo, T.A. Maryutina // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2017. – Vol. 119. – P. 150-158. (In English).
25. Micro-mechanical properties of shale due to water/supercritical carbon dioxide-rock interaction / N. Li et al // *Petroleum Exploration and Development*. – 2023. – Vol. 50, № 4. – P. 1001-1012. (In English).
26. Pripakhaylo A.V. Separation of Heavy Oil into Narrow Fractions by Supercritical Fluid Extraction Using a CO<sub>2</sub>-Toluene Mixture / A.V. Pripakhaylo, R.N. Magomedova, T.A. Maryutina // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 74. – P. 401-409. (In English).
27. Supercritical methanol as an effective medium for producing asphaltene-free light fraction oil from vacuum residue / W. Kwek et al // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2017. – Vol. 133. – P. 184-194. (In English).
28. More S.R. Effect of Supercritical CO<sub>2</sub> as Reaction Medium for Selective Hydrogenation of Acetophenone to 1-Phenylethanol / S.R. More, G.D. Yadav // *ACS Omega*. – 2018. – Vol. 3. – P. 7124-7132. (In English).
29. Koch T.J. Catalytic supercritical fluid extraction: Selective hydroformylation of olefin mixtures using scCO<sub>2</sub> solubility for differentiation / T.J. Koch, S.L. Desset, W. Leitner // *Green Chemistry*. – 2010. – Vol. 12. – P. 1719-1721. (In English).
30. Continuous Flow Hydroformylation of Alkenes in Supercritical Fluid Ionic Liquid Biphasic Systems / P. Webb et al // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – P. 15577-15588. (In English).
31. Makaryan I.A. The Use of SCF Technologies in the Chemical and Petrochemical Industries (Review) / I.A. Makaryan, A.Y. Kostin, I.V. Sedov // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – Vol. 60, № 3. – P. 270-282. (In English).
32. Determination of the Diffusion Coefficient of Supercritical CO<sub>2</sub> in Low-Permeability Formation Cores / N. Tu et al // *Energy & Fuels*. – 2020. – Vol. 34. – P. 2001-2014. (In English).
33. Solubility of inorganic salts in sub and supercritical hydrothermal environment: Application to SCWO processes / T. Voisin et al // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2017. – Vol. 120. – P. 18-31. (In English).
34. Li Y. Supercritical Water Oxidation for Environmentally Friendly Treatment of Organic Wastes / Y. Li, S. Wang // *Advanced Supercritical Fluids Technologies*. – 2020. – P. 1-28. (In English).
35. Status and prospect of oil recovery from oily sludge: A review / K. Hui et al // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 13. – P. 6523-6543. (In English).
36. Supercritical water oxidation of oil-based drill cuttings / Z. Chen et al // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – Vol. 332. – P. 205-213. (In English).
37. Experimental study on harmless disposal of waste oil-based mud using supercritical carbon dioxide extraction / V. Ma et al // *Fuel*. – 2019. – Vol. 252. – P. 722-729. (In English).
38. Wei H. Optimization of oil-based drilling cuttings treatment process by supercritical CO<sub>2</sub> fluid using response surface methodology / H. Wei, H. He, Y. Zhang // *Chinese Journal of Environmental Engineering*. – 2017. – Vol. 11. – P. 6050-6055. (In English).
39. Extraction of Petroleum Products and Asphaltene-Resin Mixtures from Highly Watered Oil Sludge with Supercritical Fluid Method / V.F. Khayrutdinov et al, Gabitova A.R., Gumerov F.M.,

- Gabitov R.F., Kurdyukov A.I. // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2019. – Vol. 13. – P. 1128-1130. (In English).
40. Gumerov F.M. Mathematical modeling of technology for disposal of oil sludge with the use of liquid and supercritical fluid extraction processes / F.M. Gumerov, V.F. Khayrutdinov, M.I. Farakhov // Journal of Engineering and Applied Science. – 2016. – Vol. 11. – P. 2024-2027. (In English).
41. Deep Insights into Heavy Oil Upgrading Using Supercritical Water by a Comprehensive Analysis of GC, GC-MS, NMR, and SEM – EDX with the Aid of EPR as a Complementary Technical Analysis / R. Djimasbe et al // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – P. 135-147. (In English).
42. Supercritical Fluid Application in the Oil and Gas Industry: A Comprehensive Review / P.L. Pavlova et al // Sustainability. – 2022. – Vol. 14. – R. 698. (In English).
43. Imanbaev E.I. Ispol'zovanie sverkhkriticheskikh flyuidov dlya izvlecheniya prirodnykh bitumov iz neftebituminoznykh porod / E.I. Imanbaev, E.K. Ongarbaev, E. Tileuberdi // Gorenje i plazmokhimiya. – 2020. – T. 18. – S. 218-226. (In Russian).
44. Experimental Study on Harmless Disposal of Waste Oil-Based Mud Using Supercritical Carbon Dioxide Extraction / V. Maa et al // Fuel. – 2019. – Vol. 252. – P. 722-729. (In English).
45. Supercritical Fluid Propane–Butane Extraction Treatment of Oil-Bearing Sands / V.F. Khairutdinov et al // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2017. – Vol. 51, № 3. – P. 299-306. (In English).
46. Dissolution Behavior of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Heavy Oil in the Presence of Supercritical Cyclohexane / KH. Zhao et al // ACS Omega. – 2024. – Vol. 9. – P. 252-263. (In English).
47. Desulfurization of Sulfur-Containing Compounds in Heavy Oil in the Presence of Supercritical Methanol / T. Yan et al // Energy Fuels. – 2020. – Vol. 34. – P. 2958-2968. (In English).
48. Sverkhkriticheskaya flyuidnaya propan-butanovaya ehkstraktsionnaya obrabotka neftyanykh shlamov / F.M. Gumerov i dr. // Sverkhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. – 2016. – T. 11, № 2. – S. 75-83. (In Russian).
49. Uvelichenie funktsional'nosti karbonatnogo shchebnya posredstvom sverkhkriticheskoi flyuidnoi impregratsii bituminoznymi soedineniyami / F.M. Gumerov i dr. // Sverkhkriticheskie Flyuidy: Teoriya i Praktika. – 2015. – T. 10, № 2. – S. 4-15. (In Russian).
50. Supercritical Fluid Extraction of Bitumen Using Chemically Modified Carbon Dioxide / H.L. Cosseya et al // The Journal of Supercritical Fluids. – 2019. – Vol. 154. 104599. (In English).
51. Kinetic Study for the Ashalcha Heavy Crude Oil Upgrading at Supercritical Water Conditions / G. Félix et al // Fuel. – 2025. – Vol. 380. – R. 133145. (In English).
52. Radfarnia H.R. Supercritical Water Treatment of Oil Sludge, A Viable Route to Valorize Waste Oil Materials / H.R. Radfarnia, C. Khulbe, E.C. Little // Fuel. – 2015. – Vol. 159. – P. 653-658. (In English).
53. Sato T. Itoh N. Effect of CO Addition on Upgrading Bitumen in Supercritical Water / T. Sato, T. Sumita, N. Itoh // The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – Vol. 104. – P. 171-176. (In English).
54. Experimental Investigation of the Rheological Properties of a Typical Waxy Crude Oil Treated with Supercritical CO<sub>2</sub> and the Stability Change in Its Emulsion / G. Sun et al // Energy Fuels. – 2019. – Vol. 33. – P. 4731-4739. (In English).
55. Kozhevnikov I. Transformation of Petroleum Asphaltenes in Supercritical Water / I. Kozhevnikov, A. Nuzhdin, O. Martyanov // Journal of Supercritical Fluids – 2010. – Vol. 55. – P. 217-222. (In English).
56. An Optimization Study on Heavy Oil Upgrading in Supercritical Water Through the Response Surface Methodology (RSM) / M. Hosseinpour et al // Fuel. – 2020. – Vol. 271. – R. 117618. (In English).
57. Conversion of High-Viscosity Oil of Ashalchinsk Deposit in the Presence of Activated Carbon and Supercritical Aqueous Fluid / E.G. Moiseeva et al // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2021. – Vol. 57. – P. 746-752. (In English).
58. Structural Parameters of Resins and Asphaltenes of Natural Asphaltite and Products of Its Conversion in Supercritical Water / V.R. Antipenko et al // AIP Conf. Proc. – 2020. – Vol. 2310. 020022. (In English).
59. Critical Review of Asphaltene Properties and Factors Impacting Its Stability in Crude Oil / S. Fakher et al // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2020. – Vol. 10. – P. 1183-1200. (In English).

60. Mechanism of Asphaltene Aggregation Induced by Supercritical CO<sub>2</sub>: Insights from Molecular Dynamics Simulation / V. Liu et al // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – P. 50786-50793. (In English).
61. Gregoli A.A. Process for Converting Heavy Crudes, Tars, and Bitumens to Lighter Products in the Presence of Brine at Supercritical Conditions / A.A. Gregoli, U.M. Oko, F. Leder // US Patent № 4, 818, 370. – 1989. (In English).
62. Brill T.B. Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Organic Reactions / T.B. Brill, P.E. Savage // D.A. Palmer, R. Fernandez-Prini, A.H. Harvey (Eds.), Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions. – Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2004. – P. 643-675. (In English).
63. Akiya N. Role of Water in Formic Acid Decomposition / N. Akiya, P.E. Savage // AIChE Journal. – 1998. – Vol. 44. – P. 405-415. (In English).
64. Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals / P.E. Savage et al // AIChE Journal. – 1995. – Vol. 41. – P. 1723-1778. (In English).
65. Moore J.W. Kinetics and Mechanism / J.W. Moore, R.G. Pearson. – 3rd ed. – Wiley, New York, 1981. (In English).
66. Sandler S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics / S.I. Sandler. – 2nd ed. – Wiley, New York, 1989. (In English).
67. Van Eldik R. Activation and Reaction Volumes in Solution 2 / R. Van Eldik, T. Asano, W.J. LeNoble // Chem. Rev. – 1989. – Vol. 89. – P. 549-688. (In English).
68. Johnston K.P. Extreme Solvent Effects on Reaction Rate Constants at Supercritical Fluid Conditions / K.P. Johnston, C. Haynes // AIChE Journal. – 1987. – Vol. 33. – P. 2017-2026. (In English).
69. Eckert C.A. Molecular Thermodynamics for Chemical Reactor Design / C.A. Eckert, C.K. Hsieh, J.R. McCabe // AIChE J. – 1974. – Vol. 20. – P. 20-36. (In English).
70. Hydrolysis in Supercritical Water: Identification and Implication of a Polar Transition State / G.L. Huppert et al // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1989. – Vol. 28. – P. 161-165. (In English).
71. Connors K.A. Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution / K.A. Connors. – VCH Publishers, New York, 1990. (In English).
72. Modelling of the Pyrolysis of Tert-Butylbenzene in Supercritical Water / H.J. Ederer et al // The Journal of Supercritical Fluids. – 1999. – Vol. 15. – P. 191-204. (In English).
73. Froment G.F. Chemical Reactor Analysis and Design. – 2nd ed. / G.F. Froment, K.B. Bischoff. – Wiley, New York, 1990. (In English).
74. Miksa D. Spectroscopy of hydrothermal reactions. 17. Kinetics of the surface catalyzed water gas shift reaction with inadvertent formation of Ni(CO)<sub>4</sub> / D. Miksa, T.B. Brill // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2001. – Vol. 40. – P. 3098-3103. (In English).

### **Благодарность**

*Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки МНВО РК по проекту программно-целевого финансирования BR21882255 «Разработка новых способов переработки тяжелых нефтей, нефтяных остатков, нефтебитуминозных пород, окисления гудрона с добавкой модификаторов для расширения производства битумов».*

**Е.И. Иманбаев<sup>1\*</sup>, А.К. Серикказинова<sup>1</sup>, Д. Мукталы<sup>1</sup>, А.Ш. Аккенжеева<sup>2</sup>,  
А.Ч. Бусурманова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Жану проблемалары институты,

Қазақстан Республикасы, Алматы қ., Бөгенбай батыр к-сі, 172

<sup>2</sup>Ш. Есенов атындағы Каспий технологиялар және инжиниринг университеті,

Қазақстан Республикасы, Ақтау қ., 32-ші шағын аудан, 1

\*e-mail: erzhan.imanbayev@mail.ru

### **МҰНАЙ ӨНДЕУ ӨНДІРІСІНДЕ АСАКРИКАЛЫҚ СҰЙЫҚТАРДЫ ҚОЛДАНУ**

*Бүгінгі таңда әлемдік мұнай өнеркәсібі өңдеудің жаңа тәсілдерін дамытуға, энергия тиімділігін арттыруға және операциялық шығындарды азайтуға ерекше көңіл бөлуде. Осы шолуда асакритикалық сұйықтықтарды пайдалана отырып, ауыр мұнайларды өңдеудің заманауи әдістері қарастырылады. Көмірсутектерді тиімді өндіруге және қажетсіз қоспаларды жоюға мүмкіндік беретін асакритикалық сұйықтықты экстракциялауға басты назар аударылады. Шолу асакритикалық сұйықтықтардың өзара әрекеттесу кинетикасын, сондай-ақ температураның,*

қысымның және еріткіштердің асакритикалық сұйықтықты алу тиімділігіне әсері жан-жақты зерттелді. Бұл әдістің негізгі ерекшеліктеріне тазарту тереңдігі, процесстің таңдаулылығы, жоғары селективтілігі, қалдықтардың азаюы, еріткіштің регенерациялану мүмкіндігі, шығарындылардың азаюы және қоршаған ортаға теріс әсердің төмендеуі жатады. Дегенмен, мұнай өнеркәсібінде асакритикалық сұйықтықтарды қолдануда белгілі бір шектеулер бар, соның ішінде жоғары энергия шығындары, күрделі жабдықтың қажеттілігі, процесстерді масштабтаудағы технологиялық қиындықтар, бұл әрі қарай зерттеулерді және параметрлерді оңтайландыруды талап етеді. Катализаторлармен және еріткіш модификаторларымен аралас әдістерді қоса алғанда, мұнай өңдеу өнеркәсібіне асакритикалық сұйықтық технологияларын енгізу перспективалары қарастырылады. Мұнай өнеркәсібіне асакритикалық сұйықтық технологияларын енгізу ауыр көмірсутекті жүйелерді өңдеудің тиімділігін айтарлықтай арттыра отырып, экологиялық таза және экономикалық тұрақты технологияларды құруға ықпал ететіні анықталды.

**Түйін сөздер:** асакритикалық флюидтер, мұнайды өңдеу, асакритикалық флюидты экстракция, еріткіш, мұнайбитумды жыныстар.

**Y.I. Imanbayev<sup>1\*</sup>, A.K. Serikkazinova<sup>1</sup>, D. Mukhtaly<sup>1</sup>, A.S. Akkenzheeva<sup>2</sup>, A.C. Bussurmanova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Combustion Problems, Almaty,  
172 Bogenbai Batyr str., Almaty, Republic of Kazakhstan

<sup>2</sup>Yessenov University, Aktau,  
Republic of Kazakhstan, Aktau, 32nd microdistrict, 1

\*e-mail: erzhan.imanbayev@mail.ru

## THE USE OF SUPERCRITICAL FLUIDS IN PETROLEUM PROCESSING

*Today, the world oil industry pays special attention to the development of new processing approaches, increasing energy efficiency and reducing operating costs. The review considers modern methods of heavy oil processing using supercritical fluids. The main attention is paid to supercritical fluid extraction, which allows for efficient extraction of hydrocarbons and removal of undesirable impurities. The review considers the kinetics of interaction of supercritical fluids, as well as the effect of temperature, pressure and solvents on the efficiency of supercritical fluid extraction. The key features of this method are the depth of purification, process selectivity, high selectivity, reduction of waste, the possibility of solvent regeneration, reduction of emissions and reduction of negative impact on the environment. However, the use of supercritical fluids in the oil industry has certain limitations, including high energy costs, the need for complex equipment and technological difficulties in scaling up processes, which requires further research and optimization of parameters. The prospects for integrating supercritical fluid technologies into the oil refining industry, including combined methods with catalysts and solvent modifiers, are considered. It has been established that the introduction of supercritical fluid technologies into the oil industry can significantly improve the efficiency of processing heavy hydrocarbon systems, contributing to the creation of more environmentally friendly and economically sustainable technologies.*

**Key words:** supercritical fluids, petroleum processing, supercritical extraction, solvents, bituminous sands.

### Сведения об авторах

**Ержан Иманбаевич Иманбаев\*** – PhD, Ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник Института проблем горения; e-mail: erzhan.imanbayev@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8273-0020>.

**Акбота Кайратовна Серикказинова** – младший научный сотрудник Института проблем горения; e-mail: akbota.serikkazinova@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-2554-1616>.

**Динара Мукталы** – PhD, старший научный сотрудник Института проблем горения; e-mail: dinara.muktaly@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1139-5488>.

**Анар Шынабаевна Аккенжеева** – к.т.н., ассоциированный профессор, доцент кафедры нефтехимический инжиниринг Каспийского университета технологий и инжиниринга имени Ш. Есенова; e-mail: anar.akkenzheyeva@yu.edu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9847-8218>.

**Аккенже Чаншаровна Бусурманова** – к.х.н., ассоциированный профессор, доцент кафедры естественные науки Каспийского университета технологий и инжиниринга имени Ш. Есенова; e-mail: akkenzhe.bussurmanova@yu.edu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8228-7188>.

### Авторлар туралы мәліметтер

**Ержан Иманбайұлы Иманбаев\*** – PhD, қауымдастырылған профессор, Жану проблемалары институты жетекші ғылыми қызметкері; e-mail: erzhan.imanbayev@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8273-0020>.

**Акбота Кайратқызы Серикказинова** – Жану проблемалары институты кіші ғылыми қызметкері; e-mail: akbota.serikkazinova@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-2554-1616>.

**Динара Мұқталы** – PhD, Жану проблемалары институты аға ғылыми қызметкері; e-mail: dinara.muktaly@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1139-5488>.

**Анар Шынабайқызы Аккенжеева** – т.ғ.к., қауымдастырылған профессор, Ш. Есенов атындағы Каспий технологиялар және инжиниринг университеті мұнайхимиялық инжиниринг кафедрасы доценты; e-mail: anar.akkenzheyeva@yu.edu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9847-8218>.

**Аккенже Чаншарқызы Бусурманова** – х.ғ.к., қауымдастырылған профессор, Ш. Есенов атындағы Каспий технологиялар және инжиниринг университеті жаратылыстану ғылымдары кафедрасы доценты; e-mail: akkenzhe.bussurmanova@yu.edu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8228-7188>.

#### Information about the authors

**Yerzhan Imanbaiuly Imanbayev\*** – PhD, Associate Professor, Leading Researcher at Institute of Combustion Problems; e-mail: erzhan.imanbayev@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8273-0020>.

**Akbota Kairatkyzy Serikkazinova** – Junior Researcher at Institute of Combustion Problems; e-mail: akbota.serikkazinova@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-2554-1616>.

**Dinara Muktaly** – PhD, Senior Researcher at Institute of Combustion Problems; e-mail: dinara.muktaly@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1139-5488>.

**Anar Shynabaevna Akkenzheeva** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Petrochemical Engineering of the Yessenov University; e-mail: anar.akkenzheyeva@yu.edu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9847-8218>.

**Akkenzhe Chansharovna Bussurmanova** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Natural Sciences of the Yessenov University; e-mail: akkenzhe.bussurmanova@yu.edu.kz. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8228-7188>.

Поступила в редакцию 01.04.2025

Поступила после доработки 14.05.2025

Принята к публикации 15.05.2025

[https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-2\(18\)-64](https://doi.org/10.53360/2788-7995-2025-2(18)-64)



IRSTI: 31.15.33

**B. Rakhadilov<sup>1</sup>, E. Shayakhmetov<sup>2</sup>, Zh. Bakyt<sup>2</sup>, S. Buresh<sup>2</sup>, N. Musataeva<sup>2\*</sup>**

<sup>1</sup>Plasma Science LLP,

Ust-Kamenogorsk 070000, Kazakhstan

<sup>2</sup>Engineering Center «Strengthening Technologies and Coatings», Shakarim University,  
Semey 071412, Kazakhstan

\*e-mail: naziramusataeva51@gmail.com

## STUDY OF THE INFLUENCE OF HEATING DURATION DURING ELECTROLYTIC-PLASMA HARDENING ON THE CHARACTERISTICS OF 20GL STEEL

**Abstract:** This article presents a comprehensive examination of the electrolytic-plasma hardening (EPH) process applied to 20GL structural steel, a material frequently used in the automotive, transport, and various other industries. The relevance behind this research lies in the necessity to enhance the performance of steels that face high mechanical loads, elevated temperatures, and corrosive environments. Experimental findings reveal that electrolytic-plasma treatment substantially increases the hardness of 20GL steel to approximately 600 HV on average. Additionally, prolonging the heating duration contributes significantly to greater hardness, playing a decisive role in bolstering wear resistance under load. Microstructural analysis confirms the formation of a fine-grained martensitic phase, highlighting the steel's transformation and strengthening. Furthermore, the study emphasizes that the chemical composition of 20GL steel influences the hardness gradient from the surface inward and leads to the development of finer-grained features in the steel's microstructure. Overall, the electrolytic-plasma process proves beneficial not only for improving mechanical attributes but also for enhancing reliability and service life of critical components. From an industrial standpoint, this technology is notable for its adaptability and cost-effectiveness, making it an attractive solution for sectors such as automotive manufacturing, construction, and the energy industry. Thus, electrolytic-plasma hardening emerges as a forward-looking method aligned with modern engineering demands, offering a promising avenue for advanced material optimization.

**Key words:** electrolytic plasma hardening; 20GL steel; hardness; wear resistance; corrosion resistance of steel.