

## ПРИМЕНЕНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГРУППОВЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ (ОБЗОР)

**А.В. Припахайло** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0001-5902-8954. Эл. почта: artem.pripakhaylo@chph.ras.ru (*для переписки*)

**Р.Н. Магомедов** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия, ORCID 0000-0002-1682-7024. Эл. почта: rustam.magomedov@chph.ras.ru

**Л.С. Фотеева** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-3660-6157. Эл. почта: foteeva-lidia@mail.ru

**О.В. Шаповалова** — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0001-5009-7793. Эл. почта: shapovalova@chph.ras.ru

©2024 г. Поступила в редакцию 29.10.2024 г. Прошла рецензирование 15.11.2024 г.  
Принята к публикации 15.11.2024 г.

В обзорной статье рассмотрена информация по современным методам разделения нефтей и нефтяных остатков при анализе группового состава с использованием сверхкритических флюидов. Освещены особенности влияния состава и свойств отдельных групповых компонентов нефтяных образцов на дальнейшую переработку. Кратко рассмотрены традиционные методы разделения нефтяного сырья на групповые компоненты. Показаны результаты современных исследований методов экстракционного разделения нефтяных образцов с использованием сверхкритических флюидов. Представлена информация о новых методах выделения асфальтенов и фракционирования тяжелых нефтей и нефтяных остатков с использованием CO<sub>2</sub>.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** сверхкритические флюиды, групповой состав, асфальтены, сверхкритическая флюидная экстракция, диоксид углерода, анти-растворитель, фракционирование.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение химического состава нефтяного сырья представляет собой важную задачу, позволяющую определить выбор наиболее рационального сочетания процессов нефтепереработки, их моделирования, обоснования мощностей нефтеперерабатывающих установок, а также для развития представлений о генезисе нефти и решения задач нефтяной геологии и химии нефти. В связи с выработкой месторождений легких и средних нефтей в России и растущим потреблением нефти и нефтепродуктов доля высоковязких тяжелых нефтей, вовлекаемых в переработку, будет неизбежно возрастать и приводить к увеличению выхода недистиллируемых вакуумных остатков [1].

В настоящее время применение метода дистилляции с разделением по температурам кипения для определения фракций, использующихся в качестве

псевдо- или гиппокомпонентов модели при характеристике сырья, является полезным инструментом для проектирования и эксплуатации установок нефтепереработки. Возможность моделирования фазового равновесия в смесях нефтяных систем и растворителя позволяет прогнозировать поведение и состав образующихся фаз. Ввиду относительной простоты и высокой точности наибольшее распространение для термодинамического моделирования многокомпонентных слабополярных углеводородных систем получили модели на основе различных кубических уравнений состояния, адекватность и точность которых в значительной степени зависят от подхода к описанию состава или характеристике нефти и определению бинарных коэффициентов взаимодействия компонентов системы [2–4]. Однако задача моделирования фазового равновесия в смесях тяжелых нефтяных остатков является более сложной ввиду отсутствия возможности непосредственного анализа наиболее важных свойств недистиллируемых фракций нефтяного остатка [2]. Таким образом, разделение тяжелых нефтей и нефтяных остатков (ТНС) с последующим определением выхода, состава и свойств выделенных фракций является важной аналитической задачей.

Существует ограниченное количество методов разделения нефтяных систем, в том числе вакуумных остатков, на узкие фракции с возможностью последующего анализа последних. Один из них — традиционное разделение нефтяного образца на фракции в количестве от четырех до восьми в зависимости от их полярности, так называемый SARA (saturate, aromatic, resin, asphaltene)-анализ. В составе нефтяных образцов выделяют четыре основных групповых компонента: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Основные недостатки известного метода — ограниченный объем (масса) разделяемых исходных образцов и получаемых фракций, а также большая длительность метода, связанная с низкой скоростью процессов разделения, включающих осадительную экстракцию для выделения асфальтенов и жидкостную хроматографию для разделения мальтенов, растворимых в *n*-алканах, на узкие фракции.

Необходимо также отметить, что на сегодняшний день не существует единого подхода к выделению асфальтенов, а их содержание и, следовательно, состав и свойства зависят от типа выбранного углеводородного растворителя, что затрудняет определение их молекулярной структуры. Как показывают проведенные экспериментальные исследования, содержание или выход асфальтенов, а также их состав, свойства, структурные характеристики и морфология выделенных частиц зависят не только от типа выбранного углеводородного осадителя [5–7], но и от условий конкретного метода разделения, в частности времени осаждения и степени промывки образующегося осадка [8, 9].

В современных обзорах отсутствует комплексный подход к анализу известных методов разделения нефтяных систем на фракции, а также отдается предпочтение либо изучению методологии традиционных способов, либо оценке свойств выделенных компонентов, в первую очередь, асфальтенов [10–12]. В то же время имеется достаточно большое количество оригинальных работ по использованию сверхкритических флюидов (СКФ) для экстракционного разделения и фракционирования тяжелых нефтей и вакуумных остатков. Достигнутый прогресс подчеркивает необходимость обобщения и критического обсуждения накопленных за последние 25 лет данных. Авторы отмечают, что в данной работе не касаются области использования СКФ в химической

и нефтехимической промышленности, которая достаточно хорошо рассмотрены в современных обзорах [13–16]

Таким образом, целью настоящего обзора было обобщить и показать современные направления развития методов экстракционного разделения компонентов в анализе группового состава тяжелых нефтей и нефтяных остатков с использованием СКФ.

## **1. АКТУАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ**

Успешное исследование химического состава нефтяных систем возможно лишь при условии использования надежных методов определения группового и фракционного состава нефтяного сырья. Асфальтены — наиболее высокомолекулярные соединения в составе нефтяных дисперсных систем (НДС). Молекулярная и коллоидная структура асфальтенов в значительной степени определяют свойства и поведение нефтяных систем, изучение которых до сих пор является предметом значительного количества экспериментальных и теоретических исследований [17, 18]. Фракция асфальтенов содержит большую долю гетероатомов (кислорода, серы, азота) и металлоорганических компонентов (ванадия, никеля, железа). Они растворимы в ароматических растворителях, таких как толуол и бензол, но не растворимы в алифатических растворителях и при сильном разбавлении нефтяной системы способны к агрегации и выпадению в осадок [19]. Проблема изучения структуры и физических свойств асфальтенов важна для разработки и совершенствования технологий процессов добычи, транспортировки и переработки нефтяных остатков [20].

Один из наиболее распространенных методов определения группового углеводородного состава — гравиметрическая (колоночная) адсорбционная хроматография [21–23]. Особенностью стандартных хроматографических методик является применение группы элюентов различной полярности, количество которых строго пропорционально количеству выделяемых групповых компонентов. Нестандартизированные методики, как правило, не ограничиваются определенным набором элюентов. При этом стандартные методики имеют ряд серьезных недостатков, связанных с большой длительностью выполнения анализа, высоким расходом растворителей и низкой воспроизводимостью результатов. Результаты такого подхода могут различаться от методики к методике и обычно демонстрируют плохую воспроизводимость, что, в свою очередь, может приводить к определенным сложностям при сравнении экспериментальных данных [24].

В качестве альтернативы анализу с использованием большого количества ручных операций выступают методики с использованием автоматизированных систем, например, для идентификации асфальтенов в сочетании с разделением насыщенных углеводородов, ароматических соединений и смол [25–27].

Помимо использования гравиметрической адсорбционной хроматографии для анализа группового состава могут применяться также методы тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (ТСХ-ПИД) [28–30], высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [31–33], и сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) [34, 35].

На базе ВЭЖХ в работе [36] предложен метод автоматического разделения путем осаждения асфальтенов на колонне с насадкой из тефлона, которые затем повторно растворяются и собираются. Однако ВЭЖХ тоже не всегда может обеспечить полное и эффективное разделение насыщенных углеводородов, ароматических соединений и смол, в то время как асфальтены демонстрируют адсорбцию на колонке [37].

Особый интерес для проведения анализа группового состава представляет метод ТСХ-ПИД — единственный из перечисленных ранее методов, не требующий предварительного выделения асфальтенов из нефтяного образца и отличающийся высокой производительностью. Хотя ТСХ-ПИД является быстрым методом анализа, при этом результаты значительно варьируются среди компонентов даже внутри отдельных фракций [38, 39], и этот метод не рекомендован для рутинного SARA-анализа нефтяных образцов с низкой плотностью [32]. К особенностям международного стандартного метода IP 469/01 для определения группового состава на основе метода ТСХ-ПИД стоит отнести и использование формулировок групповых компонентов в виде «полярные I» и «полярные II», один из которых аналогичен, но не идентичен асфальтенам, нерастворимым в гептане, как определено в стандартных методах IP 143/04 или ASTM D 4124 [40].

Среди современных подходов наибольшего внимания заслуживают экстракционные методы, позволяющие разделять нефтяные образцы по молекулярной массе и/или полярности с использованием нескольких растворителей с различными свойствами и растворяющей способностью или одного растворителя с регулируемой в широких пределах растворяющей способностью. Экстракционное разделение и фракционирование может проводиться при относительно низкой температуре, что позволяет избежать деструктивных превращений исходного образца, а также добиться высокой глубины разделения не только нефтей, но и недистиллируемых вакуумных остатков перегонки.

Отдельно стоит отметить способы селективного выделения асфальтенов с использованием растворителей и осадителей, в среде которых происходит активная коагуляция и осаждение смолисто-асфальтеновых фракций. Так, методы с использованием  $\text{CO}_2$  в качестве осадителя позволяют проводить выделение  $\text{CO}_2$ -асфальтенов в течение короткого промежутка времени без использования больших количеств органического растворителя. Данные методы будут рассмотрены в разделе 2 данной работы.

Эффективность применения экстракционных методов напрямую зависит от выбора растворителя или смеси нескольких растворителей для обеспечения селективности по отношению к разделяемым компонентам нефтей и нефтяных остатков и максимального суммарного выхода фракций экстракта. Одним из наиболее перспективных способов регулирования растворяющей способности растворителя является проведение процесса экстракции в сверхкритической области (СФЭ) с возможностью фракционирования экстракта (СФЭФ) за счет варьирования плотности, которую можно регулировать за счет небольшого изменения температуры и давления.

Этот подход с использованием углеводородов в качестве растворителя, предложенный в конце 90-х гг. 20 в., позволяет выделять из нефтяного образца узкие фракции с целью последующего изучения их состава и свойств, а также реакционной способности, что может быть использовано для более детального понимания молекулярной структуры и химического состава

компонентов нефтяных остатков (рис. 1 на цв. вкладке) [41—43]. Данные методы будут рассмотрены более подробно в разделе 3.1.

Использование бинарного растворителя на основе сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>) также дает возможность в широком диапазоне регулировать выход фракций экстракта и добиваться глубокого и селективного разделения нефтяных образцов по молекулярной массе фракций, позволяя преодолевать ограничения и недостатки процесса атмосферно-вакуумной дистилляции (рис. 2, цв. вкладка) [44]. Методы СФЭФ с использованием СК-СО<sub>2</sub> будут рассмотрены в разделе 3.2.

## **2. ВЫДЕЛЕНИЕ АСФАЛЬТЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СО<sub>2</sub> В КАЧЕСТВЕ АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ**

Исследованию асфальтенов с учетом анализа состава, свойств и путей применения посвящено достаточно много современных обзоров научной литературы [45—47]. Таким образом, можно отметить, что задача выделения асфальтенов с последующим определением их выхода, состава и свойств является актуальной междисциплинарной задачей, так как влияет на экономику процессов добычи, транспортировки и переработки нефтей и нефтяных остатков.

Важность выбора растворителя, соотношения растворителя и нефтяного остатка, времени экстракции и осаждения, а также температуры известна достаточно давно, в связи с чем были разработаны отдельные стандартные методики выделения фракции С7-асфальтенов согласно известным стандартам ASTM D 3279 [22] и ASTM D 6560 (IP 143) [48] или в составе стандарта на определение групповых компонентов ASTM D 4124 [21]. Соотношение растворителя к нефтяному образцу ~40 см<sup>3</sup>/г используется для большинства методов разделения, однако рекомендуемое время стадии экстракции и осаждения может сильно отличаться от 2—4 ч в случае ASTM D 6560 до 16—24 ч в случае стандарта ASTM D 4124. Также можно отметить, что использование *n*-пентана для выделения асфальтенов, например в рамках стандарта ASTM D 2007 [23], обычно оправдано в случае необходимости дополнительного разделения и фракционирования С5-асфальтенов на узкие фракции [49, 50].

В качестве альтернативного осадителя и коагулятора асфальтенов может использоваться СК-СО<sub>2</sub>, который помимо растворителя является эффективным дестабилизатором нефтяных дисперсных систем [51—53]. Основная часть работ с использованием СО<sub>2</sub> в качестве антирастворителя посвящена повышению эффективности деасфальтизации нефтяных систем и методов увеличения нефтеотдачи пластов, в которых СО<sub>2</sub> применяют в качестве вытесняющего агента [54—56]. Так в работе [57] показано, что использование суб- и сверхкритического СО<sub>2</sub> позволяет существенно увеличить скорость осаждения асфальтенов и селективность разделения в ходе процесса деасфальтизации тяжелой нефти с использованием *n*-пентана и *n*-гептана в качестве растворителей. Как следствие, осаждение и отделение фазы асфальтенов начинало протекать при более низких соотношениях углеводородного растворителя к нефти, а при заданном соотношении добавление СО<sub>2</sub> обеспечивало более высокую степень демеаллизации. Так, при соотношении *n*-гептан/нефть, равном 10/1, проведение процесса с использованием СО<sub>2</sub> приводило к увеличению эффективности удаления ванадия с 50 до 70 мас. % при одновременном увеличении выхода деасфальтизата (ДА) на 2 мас. %. В свою очередь эффективная деасфальтизация нефти *n*-пентаном в среде СК-СО<sub>2</sub> при температуре 58 °С и

Таблица 1

Влияние температуры на средний размер частиц асфальтенов при атмосферном давлении [59]

Температура процесса осаждения асфальтенов, °С	35	90
Средний диаметр отложений частиц асфальтенов, мкм	0,211	2,54
Средняя площадь отложений частиц асфальтенов, мкм <sup>2</sup>	1,01	7,82

давлении 7,7 МПа может протекать при низких соотношениях растворителя и сырья (Р/С). При объемном соотношении *n*-пентан/нефть равным 2/1 образующийся ДА не содержал асфальтенов, а доля металлов в его составе находилась на уровне 9 мас. % от исходного содержания. Выход ДА составлял порядка 50 мас. %.

В работе [58] было экспериментально подтверждено, что CO<sub>2</sub>, растворенный в нефти, действует как антирастворитель для тяжелых и сильно полярных соединений вследствие их низкой растворимости в CO<sub>2</sub>. В данной работе было установлено, что количество тяжелых компонентов, выделяемых из нефти в результате осаждения, зависит от растворимости CO<sub>2</sub> в нефти и увеличивается с ростом давления и уменьшением температуры. Исследование и моделирование осаждения асфальтенов из модельной смеси синтетической нефти показало сильную зависимость процесса от давления и концентрации CO<sub>2</sub>, вводимого в систему [59]. Так, увеличение давления с 3 до 14 МПа приводило к увеличению количества отложений на поверхности используемой ячейки в 5,8 раз. В то время как увеличение концентрации CO<sub>2</sub> в системе с 5 до 20 мол. % увеличивало отложения асфальтенов на 56 % при давлении 14 МПа и температуре 90 °С (рис. 3, шв. вкладка). Авторами также показано, что частицы асфальтенов имеют тенденцию коагулировать и укрупняться по мере повышения температуры (табл. 1).

В работе [60] при изучении свойств тяжелых компонентов, осаждаемых из нефти в среде СК-CO<sub>2</sub> в ячейке насыщения высокого давления с фильтром 0,5 мкм при давлении 15 МПа и температуре 27°С по истечению 2 недель, было показано,

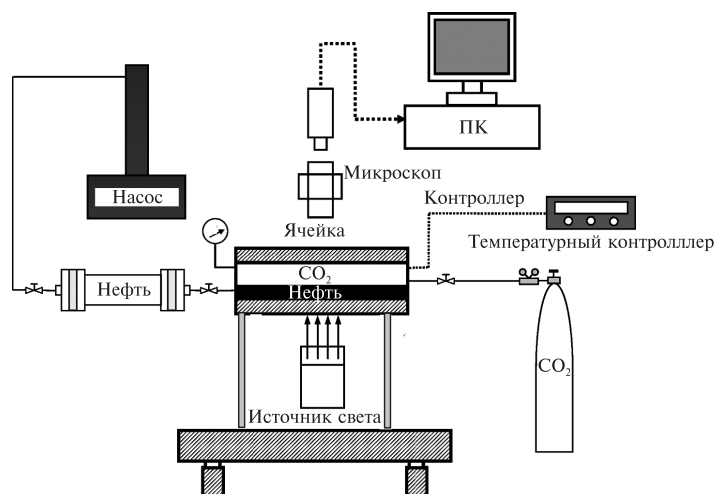
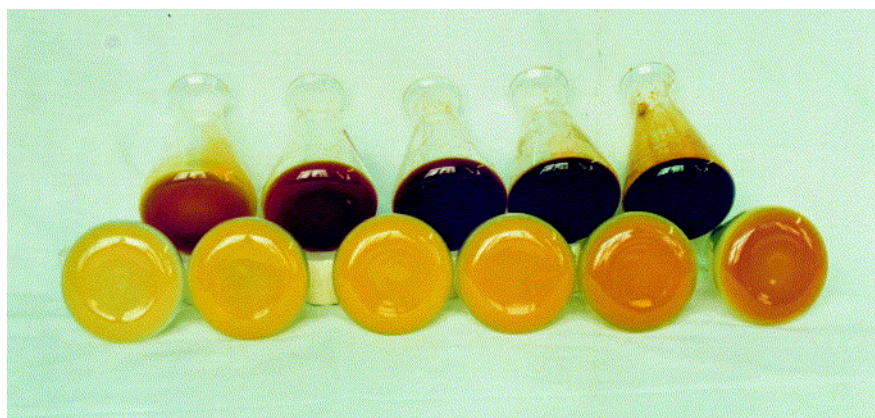
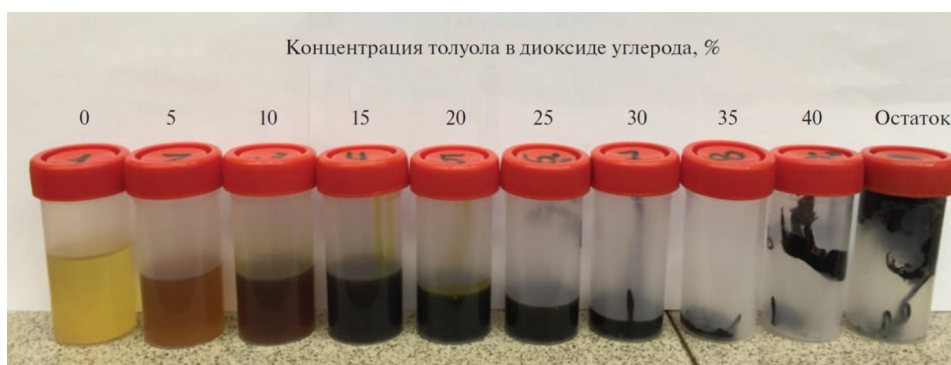


Рис. 4. Принципиальная схема экспериментальной установки, используемой для исследования влияния давления на осаждение асфальтенов в системе «сырая нефть—CO<sub>2</sub>» [60]

Вкладка к статье А.В. Припахайло, Р.Н. Магомедова, Л.С. Фотеевой,  
О.В. Шаповаловой «Применение сверхкритических флюидов для разделения  
групповых компонентов нефтяных систем (обзор)»

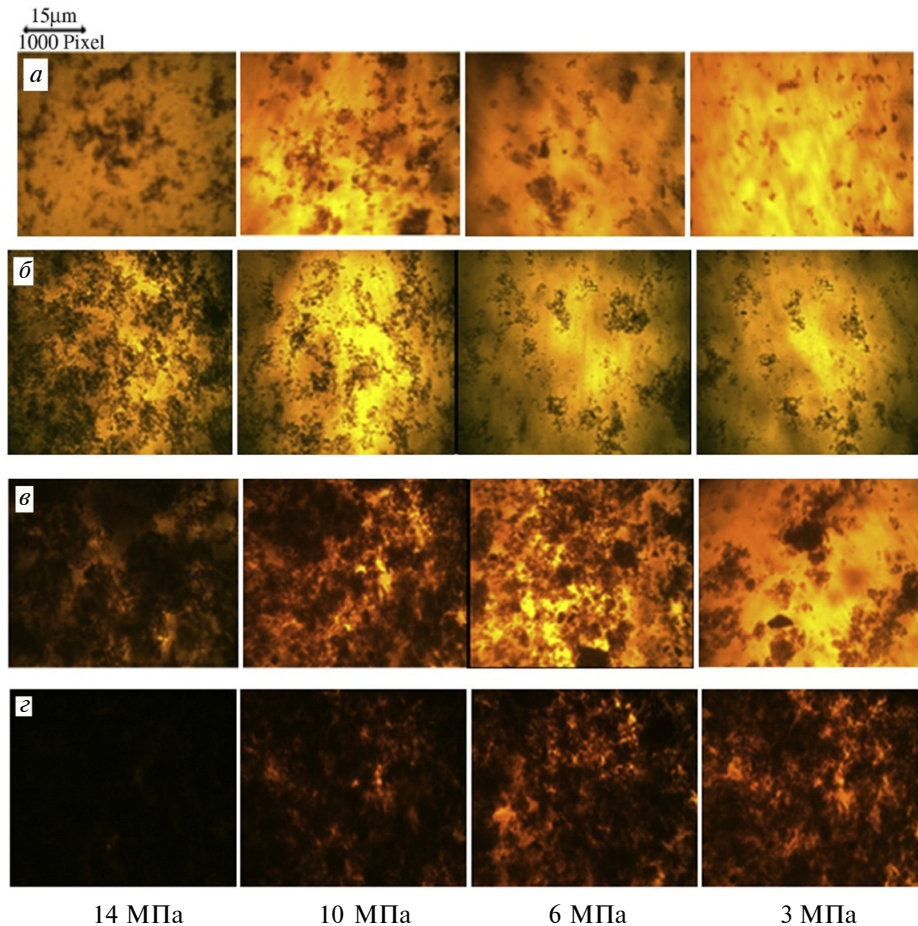


**Рис. 1.** Фракции атмосферного остатка (мазута), полученные в результате фракционирования методом СФЭ с использованием *n*-пентана [42]



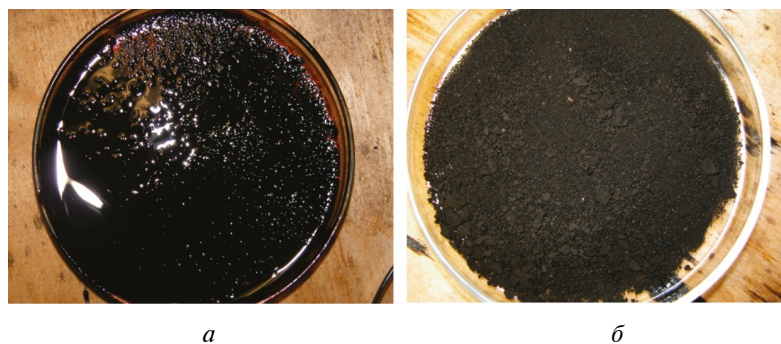
**Рис. 2.** Фракции сверхвязкой нефти, полученные в результате фракционирования методом СФЭ с использованием смеси  $\text{CO}_2$ ?толуол в качестве растворителя [44]

Вкладка к статье А.В. Припахайло, Р.Н. Магомедова, Л.С. Фотеевой, О.В. Шаповаловой «Применение сверхкритических флюидов для разделения групповых компонентов нефтяных систем (обзор)»



**Рис. 3.** Влияния давления и содержания  $\text{CO}_2$  на осаждение  $\text{CO}_2$ -асфальтенов в модельной смеси ( $T = 90^\circ\text{C}$ ):

*a* — без  $\text{CO}_2$ ; *b* — 5 моль. %; *v* — 10 моль. %; *z* — 20 моль. %) [59]



**Рис. 6.** Изображения:

*a* —  $\text{CO}_2$ -асфальтенов ( $P = 15$  МПа); *b* — C5-асфальтенов (C5/нефть = 40/1 об.) [60]

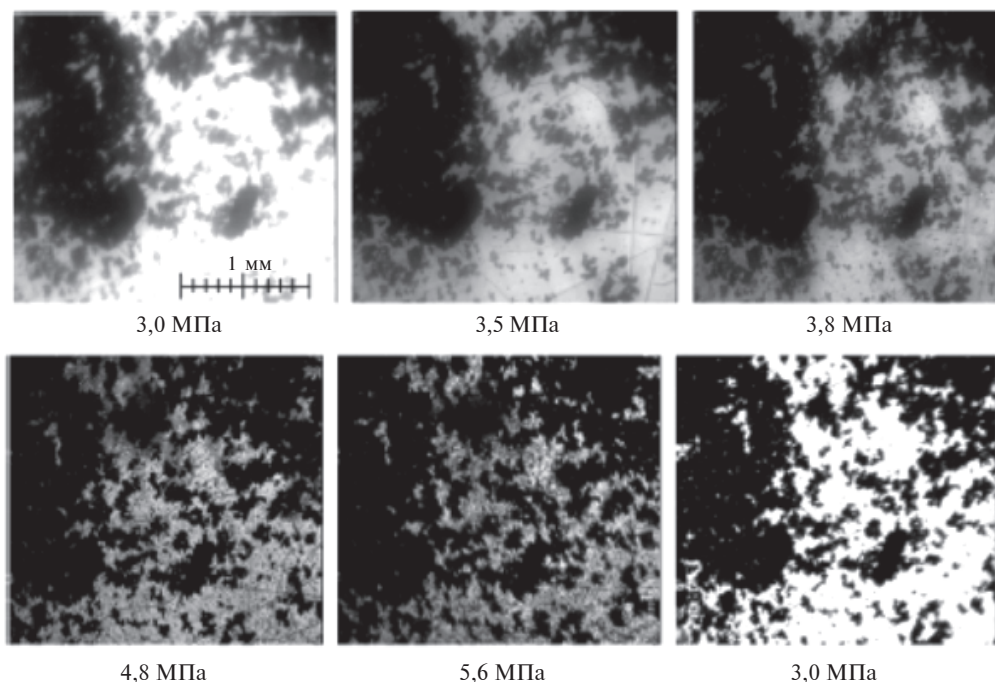


Рис. 5. Изображения асфальтенов, осажденных из системы сырая нефть—CO<sub>2</sub> на ячейке насыщения высокого давления при различном давлении ( $T = 27^\circ\text{C}$ ) [60]

что CO<sub>2</sub>-асфальтены представляют собой маленькие частицы, диспергированные в соосаждаемых смолах. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4.

На рис. 5 представлены микрофотографии слоя нефти в среде CO<sub>2</sub> при различном давлении. Можно отметить, что при давлении меньше 3,5 МПа не наблюдается видимых отложений асфальтенов. Однако при увеличении давления больше, чем 3,8 МПа, некоторые частицы асфальтена начинали выпадать в осадок. По мере повышения давления до 5,6 МПа можно отметить осаждение большого количества мелких асфальтеновых частиц, которые еще не образовали крупных асфальтеновых отложений.

CO<sub>2</sub>-Асфальтены (в отличие от C5-асфальтенов) представляют собой маленькие частицы, диспергированные в со-осаждаемых смолах, и имеют меньшие значения плотности, средней молекулярной массы (СММ), ароматичности и среднего числа атомов углерода в алкильных цепочках (рис. 6, цв. вкладка). Так, СММ CO<sub>2</sub>-асфальтенов равна 557 г/моль, что более чем в 3 раза ниже СММ C5-асфальтенов, которая равна 1882 г/моль.

Исследование влияния давления на выход и свойства получаемых асфальтенов легло в основу разработки метода эффективного выделения асфальтенов на базе процесса SAS (supercritical anti-solvent) (рис. 7) [61]. Авторы отмечают, что наиболее подходящее рабочее давление процесса SAS составляет порядка 25,5 МПа. При таком давлении и температуре 25 °C полученный остаток имел СММ на уровне 1493 г/моль и высокую концентрацию ароматического водорода (на уровне 41,2 %).

Авторы используют формулировку индекса полиароматичности как отношение интенсивности сигналов УФ и рефрактометрических детекторов при проведении анализа методом гельпроникающей хроматографии (табл. 2).



**Рис. 7.** Принципиальная схема процесса осаждения осадка методом SAS с использованием субкритического  $\text{CO}_2$  ( $P = 25,5$  МПа,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) [61]

Увеличение данного соотношения соответствует росту числа полиароматических кольцевых структур.

В работах [62, 63] авторами предложен оригинальный метод выделения  $\text{CO}_2$ -асфальтенов из состава нефти и нефтяного остатка на базе процесса GAS (gas anti-solvent). Предлагаемый метод позволяет проводить выделение асфальтенов всего за несколько часов, не требует больших объемов органических растворителей и позволяет получать асфальтены в количестве, достаточном для последующего детального изучения их состава и свойств.

Экспериментальные исследования проводили на лабораторной установке СФЭ проточного типа компании Waters Corporation. Методика проведения включала стадии смешивания и осаждения в статических условиях, последующее разделение фаз и сушку нерастворимых компонентов в динамических условиях с непрерывным потоком СК- $\text{CO}_2$  через экстрактор.

Результаты оптимизации параметров показывают, что увеличение температуры процесса выше  $70^\circ\text{C}$  в области давлений больше 20 МПа способствует увеличению селективности разделения смол и асфальтенов, концентрированию асфальтенов в составе осаждаемых фракций и получению более сухих твердых частиц (рис. 8).

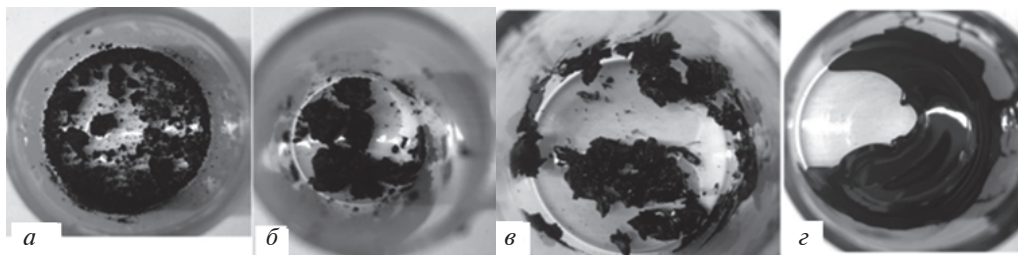
Добавление небольших количеств *n*-гептана, являющегося традиционным дестабилизатором НДС и осадителем асфальтенов, не влияет на выход осаждаемых фракций и степень их ароматичности ( $f_a$ ) (табл. 3) в среде СК- $\text{CO}_2$ . Однако в его присутствии несколько увеличивается полярность фракций, которая выражается повышением содержания азота и сопровождается некоторым ростом содержания металлов в составе компонентов осадка. В то же

Таблица 2

**Влияние давления на характеристики остатка в процессе выделения асфальтенов методом SAS с использованием субкритического  $\text{CO}_2$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) [61]**

Давление, МПа	СММ, г/моль	Коэффициент полидисперсности	Индекс полиароматичности*
11,7	1285	3,7	2287
20,0	1358	3,5	2405
25,5	1493	3,8	4767

\*Соотношение интенсивностей сигналов УФ/показатель преломления системы гелепроникающей хроматографии.



**Рис. 8.** Фотографии тяжелых фракций, осаждаемых из состава нефти в среде СК- $\text{CO}_2$  при давлении 30 МПа и различных температурах:

*a* — 110 °С, *б* — 90 °С, *в* — 70 °С, *г* — 50 °С [62]

время использование толуола в качестве разбавителя нефтяного образца приводит к значительному увеличению степени ароматичности ( $f_a$ ), росту содержания азота, серы и металлов в их составе при одновременном увеличении выхода с 1,9 до 2,9 мас. %. То есть в данном случае обеспечивается повышение и эффективности осаждения, и концентрирования наиболее полярных и высокомолекулярных компонентов в составе осадка.

Сопоставление предложенного метода осаждения асфальтенов на базе процесса GAS, проводимого в оптимизированных условиях, и стандартного метода, проводимого согласно методике IP 143, показало, что выход  $\text{CO}_2$ -асфальтенов, выделяемых с использованием толуола в качестве разбавителя, превышает выход С7-асфальтенов (табл. 3). Независимо от типа нефтяного образца (нефть или нефтяной остаток) по сравнению с  $\text{CO}_2$ -асфальтенами С7-асфальтены имеют более высокие значения СММ, содержания гетероатомов и металлов, фактора ароматичности, числа ароматических колец в молекулах и степени их конденсации при более низком атомном соотношении Н/С. Это может быть связано как с недостаточным разделением компонентов смолисто-асфальтеновых веществ, так и более высоким выходом в случае  $\text{CO}_2$ -асфальтенов, полученных с добавлением толуола.

Таблица 3

**Выход, элементный состав и структурные свойства асфальтенов, выделенных из образца сырой нефти [62]**

Показатель	$\text{CO}_2$ -асфальтены*	$\text{CO}_2$ -асфальтены (гептан)**	$\text{CO}_2$ -асфальтены (толуол)**	С7-асфальтены***
Выход, мас. %	1,9	1,9	2,9	2,4
Н/С, моль/моль	1,37	1,25	1,22	1,09
S, мас. %	2,40	2,41	2,65	3,72
N, мас. %	1,10	1,37	1,50	1,45
V + Ni (г/т)	413	433	554	775
$f_a$ ( $^{13}\text{C}$ ЯМР)	0,47	0,47	0,62	0,73
$n$ ( $^1\text{H}$ ЯМР)	6,39	5,51	5,52	4,91

\*  $T = 110\text{ °C}$ ,  $P = 30\text{ МПа}$ ; \*\*  $T = 110\text{ °C}$ ,  $P = 30\text{ МПа}$ , соотношение разбавитель/нефть = 0,5 г/г; \*\*\*выделены согласно методике стандарта IP 143 (гептан/нефть = 30 мл/г)

Таблица 4

**Усредненные структурные параметры исследуемых образцов асфальтенов, выделенных из нефтяного остатка [63]**

Параметры	Единицы измерения	C <sub>7</sub> -асфальтены	CO <sub>2</sub> -асфальтены		
			гептан	гептан/толуол (1/1)	толуол
Разбавитель	—	—	гептан	гептан/толуол (1/1)	толуол
Среднее число ароматических слоев в «упаковке»	шт	3,24	3,11	3,07	2,97
Среднее межслоевое расстояние	нм	0,39	0,41	0,38	0,39
Средняя длина слоя	нм	1,99	2,51	1,53	2,31

При этом, несмотря на меньшую ароматичность и полярность по сравнению с C<sub>7</sub>-асфальтенами, частицы CO<sub>2</sub>-асфальтенов имеют схожую с ними нерегулярную слоистую внутреннюю структуру, близкое распределение числа ароматических слоев и расстояние между слоями в упаковках, образующихся в процессе осаждения наноагрегатов (табл. 4).

Схожие экспериментальные исследования влияния концентрации *n*-гептана, используемого в качестве разбавителя природного битума, на выделение асфальтенов в среде CO<sub>2</sub> проводили в работах [64, 65]. Однако стоит отметить, что область исследования давлений и температур процесса не превышала 1,7 МПа и 90 °С, соответственно, и обеспечивало поддержание газообразного состояния CO<sub>2</sub>.

Таким образом, актуальные исследования и предлагаемые методы селективного выделения асфальтенов подчеркивают важность проблемы идентификации и анализа асфальтенов. При этом обеспечение возможности получения асфальтенов в количестве, достаточном для детального изучения их состава и свойств, позволит получить более подробную информацию о химическом составе нефтей и нефтяных остатков, что представляет интерес как с точки зрения химии нефти, так и повышения эффективности процессов их переработки.

### **3. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

#### **3.1. Фракционирование тяжелых нефтей и нефтяных остатков с использованием алканов**

При рассмотрении в качестве растворителей для проведения фракционирования тяжелых нефтей и нефтяных остатков газообразных углеводородов (C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>) стоит отметить очевидные недостатки, в первую очередь, связанные с низкой растворяющей способностью и отсутствием возможности получения фракций в широком диапазоне выходов экстракта, а также необходимость использования компрессорного оборудования на стадиях экстракции и регенерации растворителя. Использование более высокомолекулярных жидких (при н.у.) углеводородов (C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>) в процессе СФЭ на стадии экстракции для разделения нефтяных систем позволяет добиться увеличения растворяющей

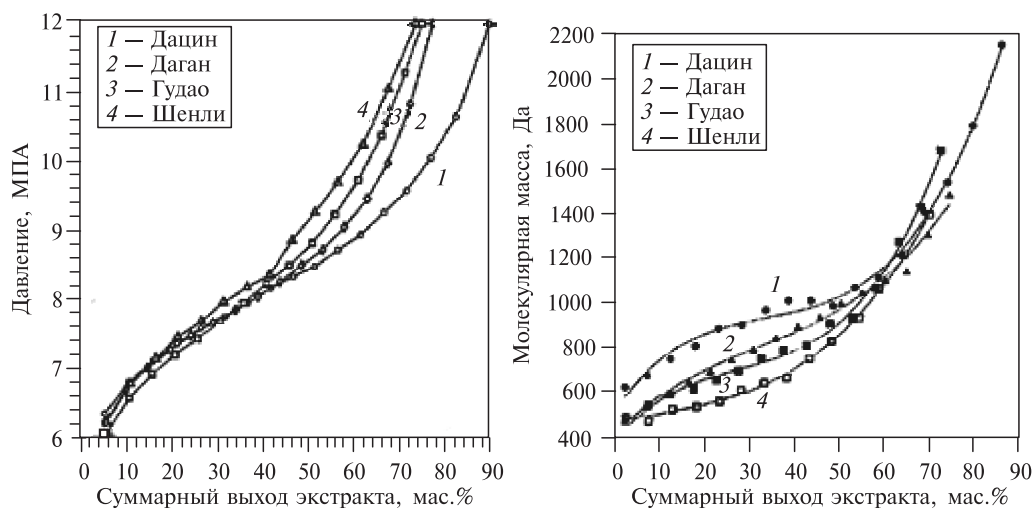


Рис. 9. Суммарный выход экстракта от давления (а) и изменение СММ фракций вакуумного остатка (б), полученных в ходе СФЭ с использованием *n*-пентана в качестве растворителя, на примере некоторых месторождений Китая [41]

способности и возможности выделения узких фракций в довольно широком диапазоне выхода экстракта.

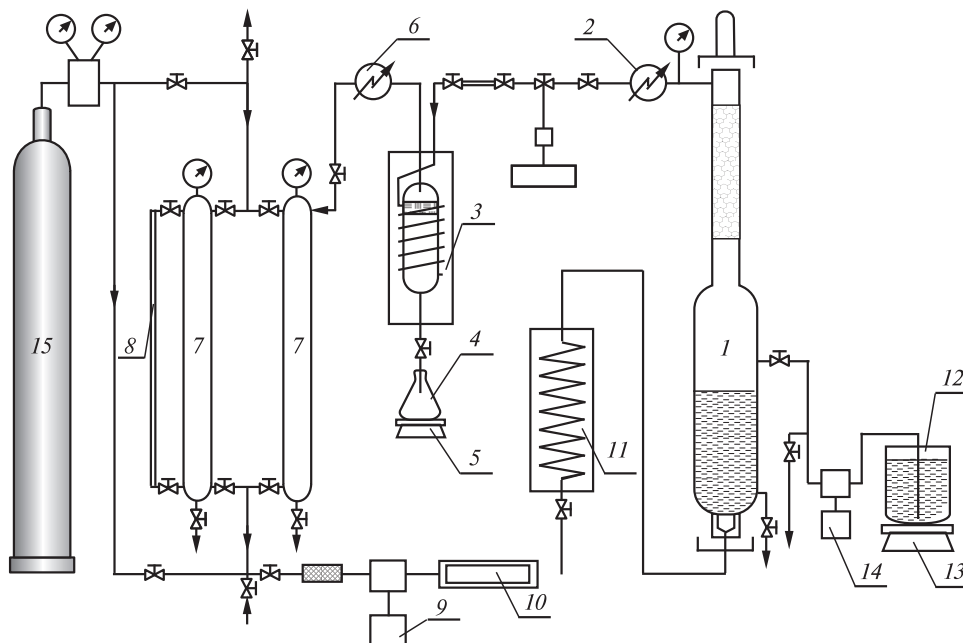
Таким образом, эффективность экстракционных методов напрямую зависит от выбора подходящего состава растворителя, который должен обладать оптимальным сочетанием растворяющей способности и селективности по отношению к разделяемым компонентам нефтей и нефтяных остатков.

На сегодняшний день среди углеводородных СКФ для экстракционного разделения недистиллируемых нефтяных остатков на фракции в лабораторной практике находит применение *n*-пентан, используемый также в качестве одного из растворителей для выделения асфальтенов и сольвентной деасфальтизации нефтяного сырья [13, 66]. Разделение в данном случае происходит по молекулярной массе фракций за счет постепенного увеличения плотности и растворяющей способности *n*-пентана ( $P_{\text{крит}} = 3,35$  МПа,  $T_{\text{крит}} = 197^\circ\text{C}$ ), достигаемого линейным повышением давления экстракции в области сверхкритических параметров для растворителя. Так, разделение вакуумных остатков, проводимое при температуре экстракции  $240^\circ\text{C}$  в области давлений от 4 до 12 МПа позволяет получить 15–17 узких фракций с суммарным выходом экстракта от 72 до 88 мас. % (рис. 9) [41].

Лабораторная установка для проведения СФЭ с использованием *n*-пентана представлена на рис. 10. Важная особенность установки — наличие блока регенерации растворителя, которая повышает экологическую безопасность и снижает количество «ручных» операций в ходе реализации данного метода.

Авторы в работе [42] также отмечают возможность использования в качестве растворителей и более легкие углеводороды, например пропан, изобутан. Так, на примере фракционирования вакуумного остатка максимальная глубина отбора фракций при использовании пропана в качестве растворителя составляла 32 %; для изобутана — 70,8 %.

В работе [67] для проведения фракционирования образца вакуумного остатка авторами был предложен способ СФЭФ с использованием *n*-гексана в качестве



**Рис. 10.** Схема лабораторной установки для проведения процесса СФЭ с использованием  $C_3-C_5$ -углеводородов в качестве растворителя:

1 — экстрактор; 2 — конденсатор; 3 — сепаратор; 4 — емкость отбора проб; 5 — весы; 6 — конденсатор; 7 — емкость растворителя; 8 — измеритель уровня; 9 — насос растворителя; 10 — измеритель расхода; 11 — нагреватель; 12 — сырьевая емкость; 13 — весы; 14 — насос сырья; 15 — баллон с азотом [42]

растворителя ( $P_{крит} = 2,99$  МПа,  $T_{крит} = 234,7^\circ\text{C}$ ). Аналогично методу СФЭФ с использованием *n*-пентана в данном случае разделение фракций происходит за счет роста растворяющей способности *n*-гексана путем увеличения давления процесса с 3,8 МПа до 8,6 МПа при температуре  $265^\circ\text{C}$ . Суммарный выход фракций из вакуумного остатка составил 82,6 мас. % (табл. 5).

Таблица 5

**Зависимость выхода экстракта от давления в ходе процесса СФЭФ с использованием *n*-гексана при температуре  $265^\circ\text{C}$  [67]**

Время экстракции, ч	Давление, экстракции, МПа	Суммарный выход экстракта, мас. %
1,5	3,8	4,1
3	4,5	10,0
4,5	5,2	31,9
6	5,9	55,8
7,5	6,6	66,6
9	7,2	75,6
10,5	7,9	79,9
12	8,6	82,6
	Остаток	100

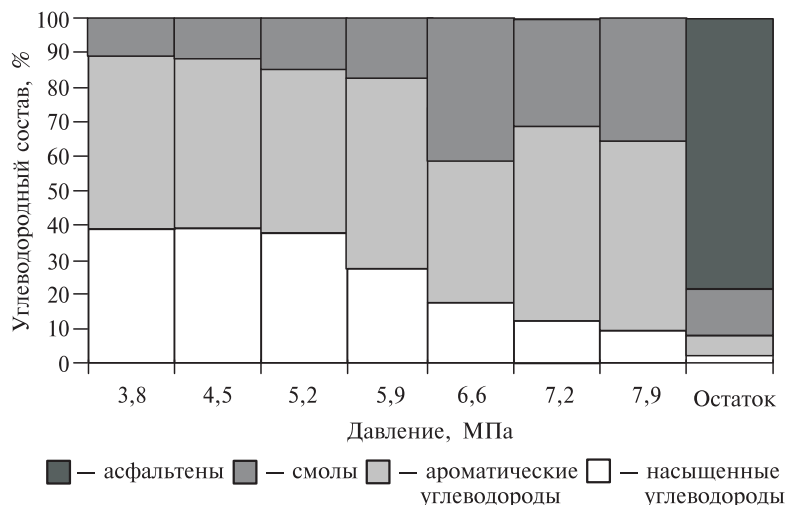


Рис. 11. Групповой состав фракций, полученных в ходе СФЭФ с использованием *n*-гексана [67]

Фракционирование вакуумного остатка с увеличением давления при постоянной температуре по мере отбора фракций приводит к постоянному росту плотности, вязкости, содержания серы и содержанию коксового остатка по Конрадсону. При этом в составе узких фракций С5-асфальтены практически не выделяются, а полностью концентрируются в составе остатка (рис. 11).

### 3.2. Фракционирование тяжелых нефтей и нефтяных остатков с использованием $\text{CO}_2$

Помимо использования насыщенных углеводородов в качестве растворителей для проведения СФЭФ нефтяных остатков, общеизвестным и наиболее распространенным СКФ для проведения процессов СФЭ является  $\text{CO}_2$  [68].

Применительно к нефтяным системам СК- $\text{CO}_2$  в процессе экстракции селективно растворяет низкомолекулярные углеводородные компоненты, что затрудняет его использование для разделения нефтяных остатков, содержащих преимущественно высокомолекулярные ароматические и полярные соединения с высокой степенью конденсации [69]. Низкая растворимость компонентов нефтяных систем в СК- $\text{CO}_2$ , в том числе по сравнению с легкими алканами, была неоднократно показана в ряде экспериментальных работ [70–73].

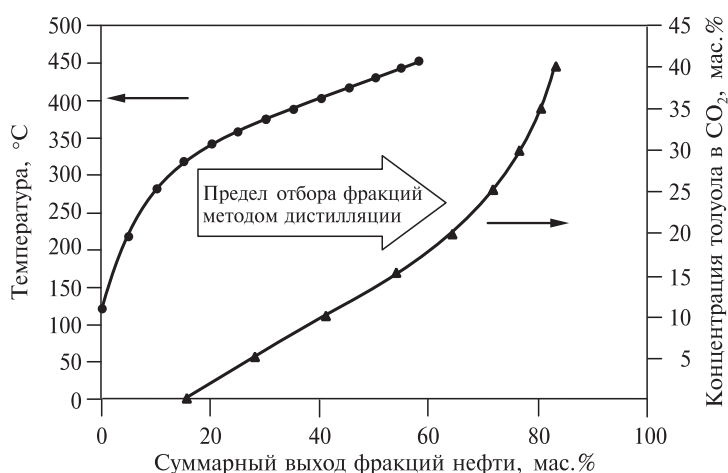
Увеличить растворимость тяжелых углеводородных компонентов нефтяных систем в СК- $\text{CO}_2$  можно благодаря добавлению в состав растворителя небольших количеств органических модификаторов, что позволяет увеличить его растворяющую способность и регулировать селективность по отношению к различным группам соединений [74].

Известно, что толуол является перспективным модификатором СК- $\text{CO}_2$  для увеличения растворимости тяжелых углеводородов и эффективности экстракции при извлечении нефтей и природных битумов из минеральных матриц [75]. Возможность эффективной сольвентной деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья с использованием смеси  $\text{CO}_2$ -толуол была продемонстрирована при исследовании процесса СФЭ вакуумного остатка [76]. Авторами было показано, что добавление толуола в качестве модификатора  $\text{CO}_2$  позволяет добиться практически полного удаления металлов

(V+Ni) из состава экстракта при обеспечении его высокого выхода относительно других модификаторов за счет высокой растворяющей способности к ароматическим углеводородам, составляющим значительную часть ТНС.

Учитывая возможность регулирования растворяющей способности растворителя простым изменением состава бинарной смеси, в работах [44, 77] был предложен и апробирован новый метод СФЭФ тяжелых нефтей и нефтяных остатков с использованием  $\text{CO}_2$ -толуол. Метод предполагает фракционирование нефтяных образцов при температурах от 50 до 100 °С за счет варьирования концентрации толуола в качестве модификатора СК- $\text{CO}_2$  на узкие углеводородные фракции для последующего изучения их состава. На рис. 12 представлены сравнительные данные суммарного выхода фракций, выделяемых из сверхвязкой нефти в результате экстракции по мере увеличения концентрации толуола в составе СК- $\text{CO}_2$  и полученных в результате разделения сверхвязкой нефти атмосферно вакуумной (АВ) дистилляцией в области истинных температур кипения до 450 °С [44]. Использование чистого СК- $\text{CO}_2$  в качестве растворителя позволяет выделить из образца сверхвязкой нефти (СВН) порядка 16 мас. % легких фракций. Увеличение концентрации толуола в составе СК- $\text{CO}_2$  приводит к быстрому увеличению как растворяющей способности растворителя, так и суммарного выхода узких фракций, который практически линейно возрастает с ~16 до 64 мас. % в области содержания толуола в составе растворителя вплоть до 20 мас. %. Дальнейшее увеличение доли толуола в СК- $\text{CO}_2$  приводило к снижению выхода узких фракций и замедлению роста их суммарного выхода, свидетельствуя о значительном увеличении молекулярной массы и полярности оставшихся фракций нефти, входящих в состав недистиллируемого вакуумного остатка перегонки.

По сравнению с вакуумной дистилляцией, выход фракций в результате которой ограничен температурой начала разложения данной высокосернистой нефти, низкотемпературный процесс СФЭ с использованием растворителя



**Рис. 12.** Сравнение суммарного выхода углеводородных фракций СВН, выделяемых традиционным методом атмосферно-вакуумной дистилляции, а также экстракции с использованием смеси  $\text{CO}_2$ -толуол в качестве растворителя (температура экстракции 50 °С, давление экстракции 10 МПа, общий расход растворителя 100 г/мин):

● — кривая истинных температур кипения, ▲ — СФЭ ( $\text{CO}_2$ -толуол) [44]

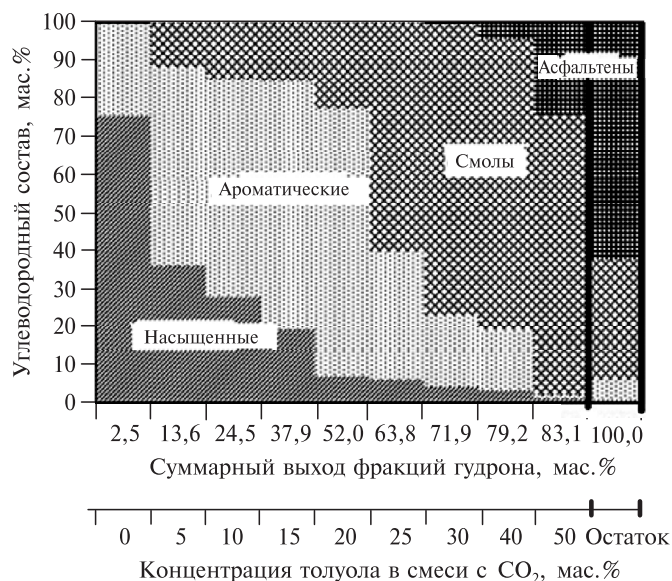


Рис. 13. Групповой состав фракций гудрона в зависимости от совокупного выхода экстракта и концентрации толуола в составе смеси с CO<sub>2</sub> [77]

на базе СК-CO<sub>2</sub> позволяет существенно увеличить суммарный выход фракций с 58 до 83 мас. %.

В работе [77] на примере образца недистиллируемого вакуумного остатка (гудрона) показана четкая зависимость селективности по отношению к групповым нефтяным компонентам от концентрации толуола в смеси с CO<sub>2</sub> (рис. 13). При температуре 100 °С и давлении 30 МПа данный бинарный растворитель является однофазным в сверхкритическом агрегатном состоянии для смесей с содержанием толуола до 30 мас. % и в жидком состоянии для смесей с более высоким содержанием толуола в смеси [78]. Чистый СК-CO<sub>2</sub> растворяет преимущественно насыщенные углеводороды, доля которых в первой фракции порядка 70 мас. %. В первой фракции отсутствуют высокомолекулярные полярные компоненты, представленные различными фракциями смол и асфальтенов. Добавление даже небольших концентраций толуола приводит к резкому снижению доли насыщенных углеводородов и роста содержания ароматических углеводородов, которые остаются основными компонентами фракций вплоть до концентраций толуола в смеси на уровне 20 мас. %.

Дальнейшее увеличение суммарного выхода выделяемых фракций с ростом концентрации толуола в растворителе сопровождается перераспределением групповых компонентов в их составе, связанном с ростом молекулярной массы и полярности фракций. Происходит увеличение содержания смол до 80 % для фракций, экстрагируемых смесями с содержанием толуола от 30 до 40 мас. %. Содержание асфальтенов во фракциях начинает заметно увеличиваться лишь для смесей с содержанием толуола более 30 % и составляло 24 мас. % для последней фракции, экстрагированной смесью с равным содержанием CO<sub>2</sub> и толуола 50/50 %. Суммарный выход фракций экстракта составил 83,1 мас. %. Тем не менее установлено, что CO<sub>2</sub> при достижении концентрации в смеси, находящейся на уровне 50 мас. %, начинает проявлять свойства со-растворителя, способствуя растворению фракций асфальтенов и открывая

возможность фракционирования последних. Схожий эффект был показан при изучении фазового поведения модельных смесей полиароматических молекул в толуоле в присутствии  $\text{CO}_2$  при давлениях до 7 МПа [52]. Авторами было показано, что  $\text{CO}_2$  начинает проявлять свойства антирастворителя только при высоких концентрациях в системе (выше 40–50 мас. %), в то время как при низких концентрациях он действует как со-растворитель, не вызывая осаждения полиароматических молекул из раствора и образования твердой фазы.

В отличие от методов фракционирования с использованием сверхкритических *n*-пентана и *n*-гексана [41–43, 67], применение растворителя на базе СК- $\text{CO}_2$  для реализации метода позволяет проводить экстракцию при более низких температурах и может обеспечить более глубокое разделение нефтяных остатков за счет возможности существенного увеличения растворяющей способности при больших концентрациях толуола в составе бинарного растворителя. В то же время СФЭ с использованием СК- $\text{CO}_2$  требует реализации при избыточных давлениях (~10–30 МПа), что приводит к необходимости использования оборудования для работы в области высоких давлений [79].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разделение тяжелых нефтей и нефтяных остатков с последующим определением выхода, состава и свойств выделенных фракций является важной аналитической задачей. В то же время традиционные методы разделения на группы химически однородных соединений с учетом их различий в растворимости и полярности имеют ограничения, что открывает большие перспективы для развития данного направления исследований. Применение методов хроматографического анализа позволяет выделить четыре основные фракции: насыщенные и ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. При этом методы колоночной хроматографии, которые позволяют выделить фракции для последующего анализа, имеют ограничения связанные с низкой скоростью разделения и влияния характеристик выбранного элюента, сорбента и геометрических размеров хроматографических колонок. Так проведение анализа по стандартным методикам ASTM D 2007 и ASTM D 4124 с учетом всех стадий, включая выделение и дополнительную промывку асфальтенов, разделение мальтенов и выпаривания растворителей может достигать от 3 до 7 дней.

Современные тенденции развития процессов разделения и анализа компонентного и фракционного состава нефтяных образцов могут быть связаны с поиском новых экстракционных методов на основе насыщенных углеводородов и диоксида углерода в сверхкритическом состоянии. Использование алканов  $\text{C}_5$ – $\text{C}_6$  в качестве растворителей требует достаточно высоких температур экстракции на уровне 240–265 °С, что связано с высокой критической температурой растворителя. При этом основной недостаток использования насыщенных алканов связан с ограниченной глубиной отбора фракций на уровне 70–88 %, что не позволяет фракционировать асфальтены на узкие фракции. В то же время применение в качестве растворителя  $\text{CO}_2$  в смеси с толуолом позволяет регулировать растворяющую способность путем изменения состава растворителя при температуре процесса экстракции на уровне 100 °С и открывает возможность преодоления указанного недостатка за счет использования смесей с содержанием толуола более 50 мас. %, способствуя

растворению фракций асфальтенов и открывая возможность фракционирования последних.

Таким образом, в отличие от методов дистилляции и адсорбционно-жидкостной хроматографии низкотемпературный метод экстракционного разделения нефтяных остатков с использованием смеси CO<sub>2</sub>-толуол в качестве растворителя не ограничен температурой разложения компонентов образца и растворяющей способностью и селективностью индивидуальных растворителей.

СК-CO<sub>2</sub> также является эффективным анти-растворителем, в среде которого может происходить быстрая и прочная агрегация молекул асфальтенов с их последующим осаждением. Разбавление нефтяного образца небольшими количествами толуола, приводит к значительному увеличению ароматичности осаждаемых фракций при одновременном увеличении выхода, обеспечивая повышение эффективности осаждения и концентрирования наиболее полярных и высокомолекулярных компонентов в составе осадка.

Известный метод для выделения и количественного анализа нового типа нефтяных CO<sub>2</sub>-асфальтенов на базе процесса GAS в отличие от стандартных методов жидкостной осадительной экстракции позволяет проводить выделение асфальтенов всего за несколько часов, не требует больших объемов органических растворителей и позволяет получать асфальтены в количестве, достаточном для последующего детального изучения их состава и свойств.

Таким образом, можно отметить, что успешные подходы для решения задач по разделению и анализу компонентного и фракционного состава недистиллируемых нефтяных образцов в ходе процесса экстракции, в первую очередь с использованием СКФ, делают возможным разработку и внедрение новых высокоэффективных методов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФИЦ ХФ РАН №1023110900097-3-2.4.2

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2015. Vol. 55. No 4. P. 267.
2. He P., Ghoniem A.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54. No 35. P. 8809.
3. Díaz O. C., Modaresghazani J., Satyro M.A., Yarranton H.W. // Fluid Phase Equilibria. 2011. Vol. 304. No 1. P. 74.
4. Zhao S., Wang R., Lin S. // Petr. sci. techn. 2006. Vol. 24. No 3—4. P. 297.
5. Luo P., Wang X., Gu Y. // Fluid Phase Equilibria. 2010. Vol. 291. P. 103.
6. Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquin G., Garcia J.A., Tenorio E., Torres A. // Energy & Fuels. 2002. Vol. 16. P. 1121.
7. Pudenzi M.A., Santos J.M., Wisniewski A., Eberlin Jr. M.N. // Energy & fuels. 2018. Vol. 32. No 2. P. 1038.
8. Rogel E., Moir M. // Fuel. 2017. Vol. 208. P. 271.
9. Alboudwarej H., Beck J., Svrcek W.Y., Yarranton H.W. // Energy & Fuels. 2002. Vol. 16. P. 462.
10. Savonina E.Y., Panyukova D.I. // Russ. J. Applied Chem. 2023. Vol. 96. No 5. P. 503.
11. Shishkova I., Stratiev D., Kolev I.V., Nenov S., Nedanovski D., Atanassov K., Ribagin S. // Energies. 2022. Vol. 15. No 20. P. 7765.
12. Primerano K., Mirwald J., Hofko B. // Fuel. 2024. Vol. 368. P. 131616.

13. Pavlova P.L., Minakov A.V., Platonov D.V., Zhigarev V.A., Guzei D.V. // Sustainability. 2022. Vol. 14. No 2. P. 698.
14. Макарян И.А., Костин А.Ю., Седов И.В. Использование СКФ-технологий в химической и нефтехимической отраслях (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 270.
15. Алексеев Е.С., Алентьев А.Ю., Белова А.С., Богдан В.И., Богдан Т.В., Быстрова А.В., Гафарова Э.Р., Голубева Е.Н., Гребеник Е.А., Громова О.И., Даванков В.А., Злотин С.Г., Киселев М.Г., Коклин А.Е., Кононевич Ю.Н., Лажко А.Э., Лунин В.В., Любимов С.Е., Мартынов О.Н., Мишанин И.И., Музафаров А.М., Нестеров Н.С., Николаев А.Ю., Опарин Р.Д., Паренаго О.О., Паренаго О.П., Покусеева Я.А., Ронова И.А., Соловьева А.Б., Темников М.Н., Тимашев П.С., Турова О.В., Филатова Е.В., Филиппов А.А., Чибиряев А.М., Шальгин А.С. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1337.
16. Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainullov T.S. // Russ. J. Applied Chem. 2019. Vol. 92. P. 1634.
17. Rashida Z., Wilfreda C.D., Gnanasundaram N., Arunagiri A., Murugesan T. // J. Petr. Sci. Engin. 2019. Vol. 176. P. 249.
18. Alimohammadi S., Zendejboudi S., James L. // Fuel. 2019. Vol. 252. P. 753.
19. Speight J.G. // Oil & gas Sci. Techn. 2004. Vol. 59. № 5. P. 467.
20. Leyva C., Ancheyta J., Berrueto C., Millán M. // Fuel Processing Tech. 2013. Vol. 106. P. 734.
21. ASTM D 4124-09 Standard test methods for separation of asphalt into four fractions.
22. ASTM D 3279-12 Standard test method for n-heptane insoluble.
23. ASTM D 2007-11 Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method.
24. Kharrat A.M., Zacharia J., Cherian V.J., Anyatonwu A. // Energy & Fuels. 2007. Vol. 21. No 6. P. 3618.
25. Schabron J.F., Rovani Jr J.F. // Fuel. 2008. Vol. 87. No 2. P. 165.
26. Boysen R.B., Schabron J.F. // Energy & Fuels. 2013. Vol. 27. No 8. P. 4654.
27. Adams J.J., Schabron J.F., Boysen R. // Energy & Fuels. 2015. Vol. 29. No 5. P. 2774.
28. IP 469/01-2006 Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection, 2006.
29. Jiang C., Larter S.R., Noke K.J., Snowdon L.R. // Organic Geochemistry. 2008. Vol. 39. No 8. P. 1210.
30. Kim E., Cho E., Moon S., Park J.I., Kim S. // Energy & Fuels. 2016. Vol. 30. No 4. P. 2932.
31. ASTM D 7419 Standard Test Method for Determination of Total Aromatics and Total Saturates in Lube Basestocks by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Refractive Index Detection, 2007.
32. Fan T., Buckley J.S. // Energy & Fuels. 2002. Vol. 16. No 6. P. 1571.
33. Rezae S., Tavakkoli M., Doherty R., Vargas F.M. // Petr. Sci. Techn. 2020. Vol. 38. No 21. P. 955.
34. Thiébaud D. Supercritical Fluid Chromatography of Petroleum Products / Supercritical Fluid Chromatography. Elsevier, 2017. 381 p.
35. Thiébaud D. // J. Chrom. A. 2012. Vol. 1252. P. 177.
36. Boysen R.B., Schabron J.F. // Energy & Fuels. 2013. Vol. 27. No 8. P. 4654.
37. Bissada K.A., Tan J., Szymczyk E., Darnell M., Mei M. // Organic geochemistry. 2016. Vol. 95. P. 21.
38. Masson J.F., Price T., Collins P. // Energy & Fuels. 2001. Vol. 15. No 4. P. 955.
39. Bisht H., Reddy M., Malvanker M., Patil R.C., Gupta A., Hazarika B., Das A.K. // Energy & Fuels. 2013. Vol. 27. No 6. P. 3006.
40. Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A. // J. Super. Fluids. 2017. Vol. 119. P. 150.
41. Shi T.-P., Hu Y.-X., Xu Z.-M., Su T., Wang R.-A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. P. 3988.
42. Yang G., Wang R.A. // J. Petr. Sci. Eng. 1999. Vol. 22. No 1–3. P. 47.
43. Zhao S., Xu Z., Xu C., Chung K.H., Wang R. // Fuel. 2005. Vol. 84. №. 6. P. 635.
44. Pripakhaylo A.V., Magomedov R.N., Maryutina T.A. // J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. P. 401.
45. Zuo P., Qu S., Shen W. // J. Energy Chem. 2019. Vol. 34. P. 186.
46. Fakher S., Ahdaya M., Elturki M., Imqam A. // J. Petrol. Expl. Prod. Techn. 2020. Vol. 10. P. 1183.
47. Kamkar M., Natale G. // Fuel. 2021. Vol. 285. P. 119272.
48. ASTM D 6560 Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products.

49. Chacon-Patino M.L., Nelson J., Rogel E., Hench K., Poirier L., Lopez-Linares F., Ovalles C. // Fuel. 2021. Vol. 292. P. 120259.
50. Fossen M., Sjoblom J., Kallevik H., Jakobsson J. // J. Disp. Science and Tech. 2007. Vol. 28. No 1. P. 193.
51. Headen T.F., Boek E.S. // Energy Fuels. 2011. Vol. 25. P. 503.
52. Soroush S., Breure B., de Loos T.W., Zitha P., Peters C.J. // J. Super. Fluids. 2014. Vol. 94. P. 59.
53. Zanganeh P., Dashti H., Ayatollahi S. // Fuel. 2018. Vol. 217. P. 633.
54. Deo M., Parra M. // Energy & Fuels. 2012. Vol. 26. No 5. P. 2672.
55. Afra S., Samouei H., Golshahi N., Nasr-El-Din H. // Fuel. 2020. Vol. 272. P. 117708.
56. Parsaei R., Kazemzadeh Y., Riazi M. // ACS Omega. 2020. Vol. 5. No 14. P. 7877.
57. Eckermann B., Vogelpohl A. // Chem. Engin. Techn. 1990. Vol. 13. No 1. P. 258.
58. Liu Z.M., Yang G.Y., Lu Y., Han B.X., Yan H.K. // J. Super. Fluids. 1999. Vol. 16. No 1. P. 27.
59. Zanganeh P., Dashti H., Ayatollahi S. // Fuel. 2015. Vol. 160. P. 132.
60. Wang X., Gu Y. // Energy & Fuels. 2011. Vol. 25. No 11. P. 5232.
61. Du T.B., Chen C.T., Huang K.H., Chen Y.P. // J. CO<sub>2</sub> Utilization. 2019. Vol. 34. P. 163.
62. Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Foteeva L.S., Maryutina T.A. // Chem. Techn. of Fuels and Oils. 2019. Vol. 55. P. 287.
63. Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Panyukova D.I., Foteeva L.S., Maryutina T.A. // Chem. Techn. Fuels and Oils. 2020. Vol. 56. P. 860.
64. Khodaei Booran S., Wang X., Tan X., Liu Q. // Energy & Fuels. 2020. Vol. 34. No 8. P. 9483.
65. Booran S.K., Wang X., Tan X., Liu Q. // ACS Omega. 2021. Vol. 6. No 18. P. 11918.
66. Shi Q., Zhao S., Zhou Y., Gao J., Xu C. // Reviews in Chem. Eng. 2019. Vol. 36. No 1. P. 1.
67. Parra M.J., León A.Y., Hoyos L.J. // CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro. 2010. Vol. 4. No 2. P. 83.
68. Herrero M., Mendiola J.A., Cifuentes A., Ibañez E. // J. Chrom. A. 2010. Vol. 1217. No 16. P. 2495.
69. Ni H., Hsu C.S., Lee P., Wright J., Chen R., Xu C., Shi Q. // Fuel. 2015. Vol. 141. P. 74.
70. Lodi L., Concha V.O.C., Medina L.C., Filho R.M., Wolf Maciel M.R. // Petrol. Sci. Technol. 2015. Vol. 33. P. 481.
71. Liu Z.M., Yang G.Y., Lu Y., Han B.X., Yan H.K. // J. Supercrit. Fluids. 1999. Vol. 16. P. 27.
72. Deo M.D., Hwang J., Hanson F.V. // Fuel. 1992. Vol. 71. P. 1519.
73. Rose J.L., Svrcek W.Y., Monnery W.D., Chong K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 3875.
74. Severin D., Siese H. Entrainer modified SFE of heavy petroleum fractions / Proc. 3rd Int. Symp. Supercritical Fluids. Eds. G. Brunner, M. Perrut, 1994. Vol. 1.
75. La H., Guigard S.E. // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 91. P. 146.
76. Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A. // J. Supercrit. Fluids. 2017. Vol. 119. P. 150.
77. Magomedov R., Pripakhaylo A., Maryutina T. // Sep. Sci. Techn. 2021. Vol. 56. No 5. P. 2626.
78. Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Dzhumamukhamedov D.S., Maryutina T.A. // J. CO<sub>2</sub> Utilization. 2020. Vol. 40. P. 101206.
79. Soares V.B., Coelho G.L.V. // Br. J. Chem. Eng. 2012. Vol. 29. P. 677.

---

---

## APPLICATION OF SUPERCRITICAL FLUIDS FOR SEPARATION OF GROUP COMPONENTS OF PETROLEUM SYSTEMS (REVIEW)

**A.V. Pripakhaylo** — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID 0000-0001-5902-8954. E-mail: artem.priakhaylo@chph.ras.ru (for correspondence)

**R.N. Magomedov** — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-1682-7024. E-mail: rustam.magomedov@chph.ras.ru

**L.S. Foteeva** — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-3660-6157. E-mail: foteeva-lidia@mail.ru

**O.V. Shapovalova** — N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID 0000-0001-5009-7793. E-mail: shapovalova@chph.ras.ru

The review article examines information on modern methods of separating oils and oil residues in the analysis of group composition using supercritical fluids. The features of the influence of the composition and properties of individual group components of oil samples on further processing has been shown. Traditional methods of separating petroleum feedstock into group components has been briefly reviewed. The results of modern studies of extraction methods for separating oil samples using supercritical fluids has been shown. Information is presented on new methods for the extraction of asphaltenes and fractionation of heavy oils and oil residues using CO<sub>2</sub>.

**Key words:** supercritical fluids, group composition, asphaltenes, supercritical fluid extraction, carbon dioxide, anti-solvent, fractionation.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The work was performed within the framework of the State assignment of the FITC HF RAS No.1023110900097-3-2.4.2

### REFERENCES

1. *Magomedov R.N., Popova, A.Z., Maryutina T.A., Kadiev K.M., Khadzhiyev S.N.* Current status and prospects of demetallization of heavy petroleum feedstock (review) // *Petrol. Chemistry.* 2015. Vol. 55. No 6. P. 423.
2. *He P., Ghoniem A.F.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54. No 35. P. 8809.
3. *Díaz O.C., Modaresghazani J., Satyro M.A., Yarranton H.W.* // *Fluid Phase Equilibria.* 2011. Vol. 304. No 1. P. 74.
4. *Zhao S., Wang R., Lin S.* // *Petr. sci. techn.* 2006. Vol. 24. No 3—4. P. 297.
5. *Luo P., Wang X., Gu Y.* // *Fluid Phase Equilibria.* 2010. Vol. 291. P. 103.
6. *Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquin G., Garcia J.A., Tenorio E., Torres A.* // *Energy & Fuels.* 2002. Vol. 16. P. 1121.
7. *Pudenzi M.A., Santos J.M., Wisniewski A., Eberlin Jr. M.N.* // *Energy & Fuels.* 2018. Vol. 32. No 2. P. 1038.
8. *Rogel E., Moir M.* // *Fuel.* 2017. Vol. 208. P. 271.
9. *Alboudwarej H., Beck J., Svrcek W.Y., Yarranton H.W.* // *Energy & Fuels.* 2002. Vol. 16. P. 462.
10. *Savonina E.Y., Panyukova D.I.* // *Russ. J. Applied Chem.* 2023. Vol. 96. No 5. P. 503.
11. *Shishkova I., Stratiev D., Kolev I.V., Nenov S., Nedanovski D., Atanassov K., Ribagin S.* // *Energies.* 2022. Vol. 15. No 20. P. 7765.
12. *Primerano K., Mirwald J., Hofko B.* // *Fuel.* 2024. Vol. 368. P. 131616.
13. *Pavlova P.L., Minakov A.V., Platonov D.V., Zhigarev V.A., Guzei D.V.* // *Sustainability.* 2022. Vol. 14. No 2. P. 698.
14. *Makaryan I.A., Kostin A.Yu., Sedov I.V.* Use of SCF technologies in the chemical and petrochemical industries (review) // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. No 3. P. 270.
15. *Alekseev E.S., Alentyev A.Yu., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromova O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononevich Yu.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Yu., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Ya.A., Ronova I.A., Solovyova A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Filippov A.A., Chibiryayev A.M., Shalygin A.S.* // *Advances in Chemistry.* 2020. Vol. 89. No 12. P. 1337.

16. Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainullov T.S. // Russ. J. Applied Chem. 2019. Vol. 92. P. 1634.
17. Rashida Z., Wilfreda C.D., Gnanasundaram N., Arunagiri A., Murugesan T. // J. Petr. Sci. Engin. 2019. Vol. 176. P. 249.
18. Alimohammadi S., Zendehboudi S., James L. // Fuel. 2019. Vol. 252. P. 753.
19. Speight J.G. // Oil & Gas Sci. Techn. 2004. Vol. 59. № 5. P. 467.
20. Leyva C., Ancheyta J., Berrueto C., Millán M. // Fuel Processing Tech. 2013. Vol. 106. P. 734.
21. ASTM D 4124-09 Standard test methods for separation of asphalt into four fractions.
22. ASTM D 3279-12 Standard test method for *n*-heptane insoluble.
23. ASTM D 2007-11 Standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method.
24. Kharrat A.M., Zacharia J., Cherian V.J., Anyatonwu A. // Energy & Fuels. 2007. Vol. 21. No 6. P. 3618.
25. Schabron J.F., Rovani Jr J.F. // Fuel. 2008. Vol. 87. No 2. P. 165.
26. Boysen R.B., Schabron J.F. // Energy & Fuels. 2013. Vol. 27. No 8. P. 4654.
27. Adams J.J., Schabron J.F., Boysen R. // Energy & Fuels. 2015. Vol. 29. No 5. P. 2774.
28. IP 469/01-2006 Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection, 2006.
29. Jiang C., Larter S.R., Noke K.J., Snowdon L.R. // Organic Geochemistry. 2008. Vol. 39. No 8. P. 1210.
30. Kim E., Cho E., Moon S., Park J.I., Kim S. // Energy & Fuels. 2016. Vol. 30. No 4. P. 2932.
31. ASTM D 7419 Standard Test Method for Determination of Total Aromatics and Total Saturates in Lube Basestocks by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Refractive Index Detection, 2007.
32. Fan T., Buckley J.S. // Energy & Fuels. 2002. Vol. 16. No 6. P. 1571.
33. Rezae S., Tavakkoli M., Doherty R., Vargas F.M. // Petr. Sci. Techn. 2020. Vol. 38. No 21. P. 955.
34. Thiébaud D. Supercritical Fluid Chromatography of Petroleum Products / Supercritical Fluid Chromatography. Elsevier, 2017. 381 p.
35. Thiébaud D. // J. Chrom. A. 2012. Vol. 1252. P. 177.
36. Boysen R.B., Schabron J.F. // Energy & Fuels. 2013. Vol. 27. No 8. P. 4654.
37. Bissada K.A., Tan J., Szymczyk E., Darnell M., Mei M. // Organic geochemistry. 2016. Vol. 95. P. 21.
38. Masson J.F., Price T., Collins P. // Energy & Fuels. 2001. Vol. 15. No 4. P. 955.
39. Bisht H., Reddy M., Malvanker M., Patil R.C., Gupta A., Hazarika B., Das A.K. // Energy & Fuels. 2013. Vol. 27. No 6. P. 3006.
40. Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A. // J. Super. Fluids. 2017. Vol. 119. P. 150.
41. Shi T.-P., Hu Y.-X., Xu Z.-M., Su T., Wang R.-A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. P. 3988.
42. Yang G., Wang R.A. // J. Petr. Sci. Eng. 1999. Vol. 22. No 1–3. P. 47.
43. Zhao S., Xu Z., Xu C., Chung K.H., Wang R. // Fuel. 2005. Vol. 84. № 6. P. 635.
44. Pripakhaylo A.V., Magomedov R.N., Maryutina T.A. // J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. P. 401.
45. Zuo P., Qu S., Shen W. // J. Energy Chem. 2019. Vol. 34. P. 186.
46. Fakher S., Ahdaya M., Elturki M., Imqam A. // J. Petrol. Expl. Prod. Techn. 2020. Vol. 10. P. 1183.
47. Kamkar M., Natale G. // Fuel. 2021. Vol. 285. P. 119272.
48. ASTM D 6560 Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products.
49. Chacon-Patino M.L., Nelson J., Rogel E., Hench K., Poirier L., Lopez-Linares F., Ovalles C. // Fuel. 2021. Vol. 292. P. 120259.
50. Fossen M., Sjoblom J., Kallevik H., Jakobsson J. // J. Disp. Science and Tech. 2007. Vol. 28. No 1. P. 193.
51. Headen T.F., Boek E.S. // Energy Fuels. 2011. Vol. 25. P. 503.
52. Soroush S., Breure B., de Loos T.W., Zitha P., Peters C.J. // J. Super. Fluids. 2014. Vol. 94. P. 59.
53. Zanganeh P., Dashti H., Ayatollahi S. // Fuel. 2018. Vol. 217. P. 633.
54. Deo M., Parra M. // Energy & Fuels. 2012. Vol. 26. No 5. P. 2672.
55. Afra S., Samouei H., Golshahi N., Nasr-El-Din H. // Fuel. 2020. Vol. 272. P. 117708.
56. Parsaei R., Kazemzadeh Y., Riazi M. // ACS Omega. 2020. Vol. 5. No 14. P. 7877.

57. *Eckermann B., Vogelpohl A.* // Chem. Engin. Techn. 1990. Vol. 13. No 1. P. 258.
  58. *Liu Z.M., Yang G.Y., Lu Y., Han B.X., Yan H.K.* // J. Super. Fluids. 1999. Vol. 16. No 1. P. 27.
  59. *Zanganeh P., Dashti H., Ayatollahi S.* // Fuel. 2015. Vol. 160. P. 132.
  60. *Wang X., Gu Y.* // Energy & Fuels. 2011. Vol. 25. No 11. P. 5232.
  61. *Du T.B., Chen C.T., Huang K.H., Chen Y.P.* // J. CO<sub>2</sub> Utilization. 2019. Vol. 34. P. 163.
  62. *Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Foteeva L.S., Maryutina T.A.* // Chem. Techn. of Fuels and Oils. 2019. Vol. 55. P. 287.
  63. *Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Panyukova D.I., Foteeva L.S., Maryutina T.A.* // Chem. Techn. Fuels and Oils. 2020. Vol. 56. P. 860.
  64. *Khodaei Booran S., Wang X., Tan X., Liu Q.* // Energy & Fuels. 2020. Vol. 34. No 8. P. 9483.
  65. *Booran S.K., Wang X., Tan X., Liu Q.* // ACS Omega. 2021. Vol. 6. No 18. P. 11918.
  66. *Shi Q., Zhao S., Zhou Y., Gao J., Xu C.* // Reviews in Chem. Eng. 2019. Vol. 36. No 1. P. 1.
  67. *Parra M.J., León A.Y., Hoyos L.J.* // CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro. 2010. Vol. 4. No 2. P. 83.
  68. *Herrero M., Mendiola J.A., Cifuentes A., Ibañez E.* // J. Chrom. A. 2010. Vol. 1217. No 16. P. 2495.
  69. *Ni H., Hsu C.S., Lee P., Wright J., Chen R., Xu C., Shi Q.* // Fuel. 2015. Vol. 141. P. 74.
  70. *Lodi L., Concha V.O.C., Medina L.C., Filho R.M., Wolf Maciel M.R.* // Petrol. Sci. Technol. 2015. Vol. 33. P. 481.
  71. *Liu Z.M., Yang G.Y., Lu Y., Han B.X., Yan H.K.* // J. Supercrit. Fluids. 1999. Vol. 16. P. 27.
  72. *Deo M.D., Hwang J., Hanson F.V.* // Fuel. 1992. Vol. 71. P. 1519.
  73. *Rose J.L., Svrcek W.Y., Monnery W.D., Chong K.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 3875.
  74. *Severin D., Siese H.* Entrainer modified SFE of heavy petroleum fractions / Proc. 3rd Int. Symp. Supercritical Fluids. Eds. G. Brunner, M. Perrutk, 1994. Vol. 1.
  75. *La H., Guigard S.E.* // J. Supercrit. Fluids. 2015. Vol. 91. P. 146.
  76. *Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A.* // J. Supercrit. Fluids. 2017. Vol. 119. P. 150.
  77. *Magomedov R., Pripakhaylo A., Maryutina T.* // Sep. Sci. Techn. 2021. Vol. 56. No 5. P. 2626.
  78. *Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Dzhumamukhamedov D.S., Maryutina T.A.* // J. CO<sub>2</sub> Utilization. 2020. Vol. 40. P. 101206.
  79. *Soares V.B., Coelho G.L.V.* // Br. J. Chem. Eng. 2012. Vol. 29. P. 677.
- 
-