

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

На правах рукописи



САЛИХОВ ИЛЬФАТ ЗИЛБИРОВИЧ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЕДЕНИЯ  
АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ  
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ С  
ПРОПАН/ БУТАНОВЫМ ЭКСТРАГЕНТОМ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
доцент В.Ф. Хайрутдинов

Казань – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Список принятых сокращений и условных обозначений.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1 Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения нефти.....	12
1.2 Анализ существующих методов очистки скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений .....	14
1.3 Сверхкритические флюидные среды в задаче утилизации, разделения и выделения углеводородов .....	19
1.3.1 Природа критического состояния.....	28
1.3.2 Фазовые равновесия в многокомпонентных системах.....	30
1.3.3 Условия равновесия термодинамической системы.....	33
1.3.4 Фазовые равновесия в бинарных системах.....	36
1.3.5 Методы исследования равновесия «жидкость-пар» в докритической области и в сверхкритической области параметров состояния.....	41
1.3.6 Уравнения состояния для бинарных смесей.....	48
Выводы по первой главе.....	53
ГЛАВА 2 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК, МЕТОДИК ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	54
2.1 Хроматографический анализ образцов АСПО.....	54
2.2. Методика определения состава АСПО.....	55
2.3 Описание экспериментальных установок и методик проведения эксперимента .....	55
2.4 Вычислительные методы и техника интерпретации расчетных данных.....	57

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ, УЧАСТВУЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ СКФ ЭКСТРАКЦИИ АСПО.....	58
3.1 Результаты исследования состава АСПО.....	58
3.2 Результаты исследования фазового равновесия бинарной системы CO <sub>2</sub> + н-тетрадекан.....	60
3.2.1 Физико-химические свойства объектов исследования .....	61
3.2.2 Результаты экспериментального исследования фазового равновесия.....	61
3.2.3 Описание результатов измерения фазового равновесия системы CO <sub>2</sub> +н-тетрадекан с использованием уравнений состояния.....	69
3.3 Результаты исследования фазового равновесия системы «пропан/бутан - н-тетрадекан».....	75
3.3.1 Физико-химические свойства объектов исследования.....	76
3.3.2 Результаты экспериментального исследования фазового равновесия .....	77
3.4 Результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы «пропан/бутан - бифенил».....	84
3.4.1 Физико-химические свойства объектов исследования.....	84
3.4.2 Результаты экспериментального исследования фазового равновесия .....	84
3.5 Результаты исследования фазового равновесия систем «пропан - гексадекан» и «пропан/бутан - гексадекан».....	92
3.5.1 Физико-химические свойства объектов исследования.....	93
3.5.2 Результаты экспериментального исследования фазового равновесия бинарной системы «пропан - гексадекан».....	93
3.5.3 Результаты экспериментального исследования фазового равновесия бинарной системы «пропан/бутан - гексадекан».....	96

3.5.4 Описание результатов измерения фазового равновесия систем «пропан-гексадекан» и «пропан/бутан - гексадекан» .....	99
3.6 Результаты экспериментального исследования вязкости и плотности АСПО.....	102
3.6.1 Результаты экспериментального исследования вязкости плотности АСПО.....	102
3.6.2 Результаты измерений плотности образца АСПО.....	104
Выводы по третьей главе.....	107
ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СКВАЖИН ОТ АСПО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА.....	108
4.1 Результаты экспериментального исследования экстракции углеводородов из АСПО с использованием различных экстрагентов.....	108
4.2 Результаты экспериментального исследования кинетики процесса СК пропан/бутановой экстракции углеводородов из АСПО...	112
Выводы по четвертой главе.....	115
ГЛАВА 5 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ, ХАРАКТЕРНЫХ ДЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ АСПО ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСЬЮ.....	116
Выводы по пятой главе.....	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	156

## Список принятых сокращений и условных обозначений

АСПО - асфальтосмолопарафиновые отложения;

МГВ - метод гидростатического взвешивания;

ПЖ – пикнометр жидкостной;

СВН - сверхвязкая нефть;

СК - сверхкритический;

СКФ - сверхкритический флюид;

СКФЭ - сверхкритическая флюидная экстракция;

УС – уравнение состояния;

КУС – кубические уравнения состояния;

НКТ - насосно-компрессорная труба;

A - энергии Гельмгольца;

CO<sub>2</sub> - диоксид углерода;

G - активационная энергия Гиббса;

H – энтальпия;

S – энтропия;

T<sub>кр</sub> - критическая температура;

P<sub>кр</sub> - критическое давление;

ρ<sub>кр</sub> - критическая плотность;

T<sub>п</sub> - температура плавления;

T<sub>к</sub> - температура кипения;

M - молярная масса;

m – массовая доля;

ρ - плотность;

x - мольная доля;

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

В последние 10-15 лет интерес к суб- и сверхкритическим флюидным средам, как к одному из важнейших направлений реализации принципов «зеленой химии», существенным образом возрос. В случае сверхкритических флюидных (СКФ) сред отсутствует граница раздела фаз, поверхностное натяжение, а, соответственно, и капиллярный эффект. Что в совокупности определяет их высокую проникающую способность в пористые структуры и значимые перспективы в задачах переработки разнообразных твердых матриц применительно к самому широкому спектру технологических задач.

Интенсивно развивающиеся СКФ технологии в мире реализованы практически с использованием лишь двух сред в СКФ состоянии:  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , тогда как, большой группе задач в нефтедобыче, нефтепереработке и нефтехимии предпочтительным экстрагентом являются углеводороды и прежде всего, н-алканы и конечно в СКФ состоянии.

Пропан и бутан являются «родственными» углеводородами с нефтью. Сырьем для их получения являются в основном нефтяные попутные газы, получаемые в процессе переработки нефти. Еще одним немаловажным преимуществом этих веществ является относительно низкие значения критических параметров, особенно давление ( $P_{\text{кр}} \approx 4$  МПа).

В настоящее время существует острая нехватка данных о ключевых свойствах процессов, связанных с СКФ-технологиями. В частности, это касается растворимости веществ в углеводородах, фазового равновесия в бинарных и многокомпонентных системах, а также таких свойств, как вязкость, теплоёмкость и теплопроводность.

Одно из самых перспективных и передовых направлений применения СКФ-технологий связано с рынком нефтедобычи и нефтепереработки.

С учетом вышеописанного, в рамках данной работы исследованы термодинамические основы и кинетические характеристики процесса

растворения и экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). В качестве СКФ экстрагента и растворителя выбраны n-алканы, а именно пропан и бутан.

При добыче парафинистых нефтей, образование АСПО является серьезной проблемой. Не смотря на большое количество разработанных методов борьбы с АСПО отложениями, все они на данный момент являются дорогостоящими, малоэффективными и экологически не безопасными.

Таким образом, исследования термодинамических характеристик систем, участвующих в процессе СКФ экстракции углеводородов из АСПО, а также определение оптимальных режимов его осуществления, безусловно, являются актуальными.

### **Степень разработанности темы исследования**

Проблему очистки скважин от АСПО разрабатывали Шарифуллин А.В., Дияров И.Н., Строганов В.М., Тертерян Р.А., Хохлов Н.Г., Вагапов Р.Р., Шагитов З.М., Мустафин А.С., Mansoori G.A., Ghannam M.T. и др. Не смотря на большое количество разработанных методов борьбы с АСПО, продолжается поиск высокоэффективных и экологически безопасных технологий.

Исследование характеристик фазовых равновесий бинарных и многокомпонентных систем проводили Гумеров Ф.М., Григорьев Б.А., Абдулагатов И.М., Хайрутдинов В.Ф., Никитин Е.Д., I.V. Senders, Williams D.F., Габитов Ф.Р. и многие др. Данные по характеристикам фазового равновесия для систем «пропан/бутан - n-тетрадекан», «пропан/бутан - n-гексадекан» и «пропан/бутан - бифенил» в литературе отсутствуют.

### **Цель и задачи исследования**

Целью настоящей работы является установление термодинамических характеристик бинарных и тройных систем, участвующих в процессе растворения и экстракции углеводородов из асфальтосмолопарафиновых соединений с пропан/бутановым экстрагентом в сверхкритическом состоянии.

Достижение поставленной цели требует решения следующих задач:

- 1) Определение состава асфальтосмолопарафиновых отложений.
- 2) Экспериментальное и теоретическое исследование характеристик фазовых равновесий для систем «компонент АСПО - пропан/бутан.
- 3) Исследование вязкости и плотности АСПО.
- 4) Разработка методики и реализация СКФ экстракционного процесса для очистки скважин от АСПО в широком интервале давлений и температур с использованием различных экстрагентов в жидком и СКФ состоянии.
- 5) Изучение кинетики процесса СК пропан/бутановой экстракции углеводородов из АСПО при различных термодинамических условиях.
- 6) Проведение квантово-химических исследований первичных стадий окисления модельных ациклических и циклических алканов триплетным молекулярным кислородом.

#### **Научная новизна**

- 1) Получены новые экспериментальные данные по фазовому равновесию системы «СО<sub>2</sub> – н-тетрадекан» в диапазоне температур (313 – 353) К и в интервале давлений (3,8 - 19,0) МПа.
- 2) Впервые получены экспериментальные данные по фазовому равновесию систем: «пропан/бутан – н-тетрадекан» в диапазоне температур (413,15 – 453,15) К и в интервале давлений (0,9 - 6,6) МПа; «пропан – н-гексадекан» на изотерме 403,15 К и в интервале давлений (1,12- 6,19) МПа; пропан/бутан – н-гексадекан» в диапазоне температур (403,15 – 443,15) К и в интервале давлений (1,22- 6,31) МПа; «пропан/бутан - бифенил» в диапазоне температур (403,15 – 443,15) К и в интервале давлений (0,87- 6,65) МПа. Установлены критические параметры этих систем (Т<sub>кр</sub> и Р<sub>кр</sub>) и тип диаграммы фазового равновесия.
- 3) Проведено математическое описание фазового равновесия систем «СО<sub>2</sub> – н-тетрадекан», «пропан- н-гексадекан» и «пропан/бутан - н-

гексадекан» с использованием уравнений состояния Пенга-Робинсона и PC-SAFT.

4) Получены новые данные по динамической вязкости и плотности АСПО при атмосферном давлении и в диапазоне температур (330 – 403) К. Установлены зависимости плотности и вязкости от температуры.

5) Разработана методика и получены новые сравнительные экспериментальные данные по экстракции углеводородов из АСПО с использованием различных экстрагентов в жидкофазном (н-гексан, пропан/бутан) и сверхкритическом флюидном состояниях (CO<sub>2</sub>, пропан/бутан). Установлены оптимальные термодинамические параметры осуществления процесса.

6) Получены новые данные по кинетике процесса СК пропан/бутановой экстракции углеводородов из АСПО.

7) Изучены первичные и последующие стадии окисления модельных ациклических и циклических алканов. Показано, что для всех элементарных актов первичного окисления алканов, продуктом прямого направления реакции является не свободная пара радикалов, а триплетный водородный комплекс с ярко выраженной водородной связью между гидропероксильным радикалом и радикальной формой соответствующего углеводорода.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученные экспериментальные и теоретические данные по фазовому равновесию, критическим параметрам, динамической вязкости, плотности и кинетическим характеристикам систем, участвующих в процессах СКФ экстракции углеводородов из АСПО с пропан/бутановым растворителем вносят существенный вклад в теорию растворов и формируют теоретические представления о кинетике процессов в экстремальных условиях.

Разработанная методика и результаты экспериментальной реализации процесса очистки скважин от АСПО позволяют решить актуальные прикладные проблемы, связанные с добычей нефти.

**Достоверность и обоснованность** обеспечивается соблюдением фундаментальных законов термодинамики, тепло- и массообмена, кинетики, использованием общепринятых методов исследования теплофизических свойств веществ и материалов, расчетом неопределённости результатов измерений, согласованностью полученных экспериментальных данных с литературными. Измерения физико-химических характеристик соединений проводились на поверенном оборудовании.

**Методология и методы исследований.** В рамках проведения использованы экспериментальные и теоретические методы исследования фазовых равновесий бинарных и тройных систем; экстракции средами в СКФ состоянии; кинетики экстракционного процесса; плотности и вязкости.

**Положения, выносимые на защиту:**

- 1) Диаграммы фазового равновесия систем: «СО<sub>2</sub> – н-тетрадекан», «пропан/бутан – н-тетрадекан», «пропан – н-гексадекан», «пропан/бутан – н-гексадекан», «пропан/бутан – бифенил».
- 2) Зависимость динамической вязкости и плотности АСПО от температуры.
- 3) Оптимальные термодинамические условия процесса экстракции углеводородов из АСПО с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях.
- 4) Кинетические характеристики процесса экстракции углеводородов из АСПО с пропан-бутановым экстрагентом.
- 5) Активационные и термодинамические характеристики кислород-обусловленных реакций в процессе экстракции углеводородов из АСПО с пропан-бутановым экстрагентом.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XI, XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (г. Архангельск, 2020, 2022); Международная научно-практическая конференция «Циркулярная экономика

в нефтегазохимическом комплексе» (г. Казань, 2020); Седьмая Российская научно-техническая студенческая конференция, приуроченная к юбилейной дате 100-летию со дня рождения А.Г. Усманова (г. Казань, 2020); III международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (Москва, 2020); 18ая европейская конференция «Supercritical Fluids (EMSF)» (г. Бордо (Франция), 2021); XI и XII научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (г. Новосибирск, 2021; г. Тверь, 2023); XVI Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-16) (г. Махачкала, 2023).

**Личный вклад автора** заключается в анализе литературных данных, в проведении экспериментальных исследований и обобщении полученных результатов, подготовке материалов к публикации.

**Публикации.** Результаты диссертационной работы изложены в 9 статьях (из них 1 Q1 и 2 Q2), опубликованных в рецензируемых российских и международных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 11 тезисах докладов на конференциях российского и международного уровня.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка из 186 наименований и 3 приложений. Диссертация изложена на 169 страницах машинописного текста, включая 46 иллюстрации и 15 таблиц.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО КНИТУ при финансовой поддержке Минобрнауки России (гос. задание №075-01508-23-00 Сверхкритические флюидные технологии в переработке полимеров (FZSG-2023-0007)).

Автор диссертационной работы считает своим приятным долгом поблагодарить научного руководителя д.т.н. В.Ф. Хайрутдинова за обсуждение результатов исследований и ценные советы.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения нефти

В настоящее время на территории России наблюдается тенденция к ухудшению качественных характеристик сырья для нефтяной промышленности. В суммарном балансе месторождений, находящихся в разработке, доминируют месторождения, вошедшие в заключительную стадию разработки, что ведет к значительному ухудшению их структуры, росту процента запасов нефти, трудноизвлекаемых, разубоживанию пластов и скважинной продукции [1].

Например, при добыче парафинистых нефтей образование АСПО (рисунок 1.1) представляет собой серьезную проблему, осложняющую эксплуатацию скважин, нефтяного оборудования и трубопроводных коммуникаций. Образование этих отложений приводит к снижению показателя производительности системы и КПД насосных агрегатов [2]. Формирование эмульсий непосредственно на выходе из скважины с попутной водой (пластовой) способствует седиментации.



Рисунок 1.1 – Труба НКТ, забитая АСПО

Борьба с АСПО зависит от многих аспектов, например, от того, как добывают нефть, как она движется, что в ней есть. Есть много способов борьбы с АСПО, но проблема всё равно остаётся важной непосредственно для нефтедобычи на территории РФ.

Как происходит образование АСПО (асфальтосмолопарафиновых отложений) в нефтяных скважинах [3,4]:

1. Изменение давления и температуры при добыче нефти из скважины.
2. Уменьшение количества лёгких углеводородов в нефти.
3. Образование кристаллов парафина в нефти при низкой температуре.
4. Кристаллы парафина служат начальными точками для дальнейшего образования парафина.
5. Осаждение парафина на поверхности трубы или оборудования внутри скважины, формируя АСПО.

Нефть из месторождений Татарстана и Башкортостана, когда спускается по скважине, сталкивается с пониженным давлением, в результате чего газ расширяется, нефть охлаждается, и при определенных температурах (между пятнадцатью и тридцатью пятью градусами Цельсия) происходит процесс образования парафина.

Чем больше газа присутствует в нефти (газовый фактор), тем сильнее охлаждение. Помимо этого, на отложение парафина на стенках труб влияют другие факторы, такие как низкая скорость движения нефти, шероховатость стенок труб и то, как часто стенки труб мокры нефтью (особенно в случае пульсирующей работы фонтанных скважин). Эффект охлаждения при передвижении нефти через подъемные трубы становится сильнее, когда нефть двигается от месторождения к поверхности. Большая часть парафина скапливается в верхней части трубы, на расстоянии от четырехсот до девятисот метров от поверхности. Этот слой парафина становится толще, когда движемся от месторождения непосредственно к поверхности. Вместе с парафином также откладываются примеси вроде смол, асфальтенов, песка и

т.д.). Все это делает отложения очень крепкими и усложняет процесс их удаления.

## 1.2 Анализ существующих методов очистки скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений

Выбор наилучших способов борьбы с отложениями, такими как асфальт, смола и парафин, в нефтяных системах зависит от нескольких факторов. Один из них — это способ добычи нефти. Также важно, как нефть перемещается через трубопроводы при разных температурах и давлениях. Кроме того, имеет значение и химический состав и свойства добываемой нефти.



Рисунок 1.2 – Схема способов предотвращения и удаления АСПО

Важно заметить, что хотя существует много различных методов для борьбы с этими накоплениями, проблема все еще не решена полностью и остается одной из важных задач в нефтяной промышленности России [5-8].

В нефтедобывающей индустрии существует несколько основных способов борьбы с АСПО. Но так как условия на месторождениях могут

сильно различаться, а добываемая нефть иметь разные свойства, часто приходится разрабатывать уникальные методы и даже создавать новые технологии для предотвращения таких ситуаций.

Что такое термический нагрев в контексте обработки нефти: в процессе термообработки, как описано в исследовании [9], мы нагреваем нефть до определенной температуры. Это делается для того, чтобы твердые парафиновые углеводороды, которые находятся внутри нефти, растворились в ней. Затем нефть охлаждается с определенной скоростью, при соблюдении определенных условий, будь то движение или покой.

Этот процесс имеет свои проблемы, которые важно понимать: он требует огромного количества энергии, так как для нагрева часто используют нефть или мазут, являющиеся сами по себе ценными химическими ресурсами и источниками топлива; применяется дорогостоящее сырье для нагрева иного дорогостоящего сырого материала, что неэффективно с позиции энергопотребления [2, 10].

Еще один минус — краткосрочность восстановления параметров нефти.

Зарубежные исследователи [11] пришли к выводу, что предварительное нагревание сырой нефти нецелесообразно. Потому что для того, чтобы её перекачивать, нужно всё время поддерживать её в нагретом состоянии. Но эти способы требуют много энергии, могут вызывать пожары и не очень эффективны.

Другой способ для того, чтобы уменьшить показатель нефтяной вязкости - добавление присадок, являющихся депрессорными — это специальные химические вещества [12].

Специальные химические вещества представляют собой депрессорные присадки к тяжёлым нефтяным продуктам и нефти. Они смешиваются непосредственно с нефтью для изменения свойств. Отметим, что данные присадки — это искусственные материалы, которые растворяются в нефти.

Добавление депрессоров в нефть предотвращает сгущение парафина, формирование кристаллов при низких температурах, что поддерживает нефтяную текучесть и ее исходную форму.

Количество специального вещества, называемого депрессором, которое следует добавить в нефть, зависит непосредственно от того, как и где вы планируете использовать нефть. Например, если вы хотите перекачать нефть через длинный трубопровод, то может потребоваться добавить депрессор в количестве от 0,1% до 0,2% непосредственно от общей массы нефти.

В данной сфере науки исследователи анализируют, как заставить жидкости, такие как  $H_2O$ , дизтопливо и "легкая" нефть, двигаться посредством труб и каналов. В частности, исследователи обращают внимание на нефть, включающую в свой состав много твердых парафинов, а также на системы, в них нефть смешивается с водой. Однако исследования в данной области проводились не очень систематически и зачастую только лишь на определённых смесях жидкостей. Из-за этого отсутствуют точные инструкции о том, как применять данные знания на практике. Чтобы повысить показатель эффективности трубопроводов, было предложено применять длинные молекулы, и также смеси (на базе данных полимеров). У добавок есть некоторые недостатки: они не очень прочные, могут разрушаться достаточно быстро из-за механического влияния, и функционируют с маслом и в смесях с  $H_2O$  не очень хорошо. Новые химические вещества могут уменьшить затраты на энергию и материалы, во время перемешивания жидкостей, а также предупредить образование устойчивых (неразделимых на составляющие) смесей.

Для борьбы с АСПО в нефтяных скважинах используют разные методы, в частности, механический [14, 15], который заключается в том, что происходит удаление солевых отложений, когда, собственно, они образуются. Для этой задачи используют различные инструменты [16, 17], такие как скребки разного вида и размера, гибкие резиновые шары (их еще

называют торпедами) и специальные устройства для перемешивания.

Специалисты из НГДУ "Азнакаевскнефть", организации, которая занимается процессом добычи нефти и является частью "Татнефть", разработали новый способ очистки насосных камер и труб. Для этой цели они использовали специальные инструменты, называемые скребками, которые двигаются, используя гидроприводы, то есть силу жидкости под давлением.

При этом было очень важно, чтобы вес, который давался сверху на штангу, управляющую этими скребками, не превышал 4 тонны. Также максимальное расстояние, на которое данные скребки могли перемещаться, достигало всего два метра.

Отметим, что данный метод очистки обеспечивает более эффективное и в то же время удобное применение для того чтобы бороться с проблемой, называемой АСПО, возникающей непосредственно в скважинах при осуществлении добычи нефти [19].

Важно знать, что только в одной части компании "ЛУКОЙЛ-Пермь" есть специальные устройства, которые помогают очищать скважины, используемые для добычи нефти. Эти устройства называются скребками, и они установлены непосредственно во всех скважинах, которые используют электрические центробежные насосы (ЭЦН) на месторождении номер 1. На данный момент на этом месторождении работает около 440 таких скважин [20].

Способы механической борьбы с образованием отложений можно разделить на две категории: одни не очень эффективные и требующие много усилий.

Чтобы предотвратить образование различных отложений, используют способы: применение вибраций и ультразвука, а также магнитных, электрополей и электромагнитных полей для создания особых условий, разрушающих структуру веществ, являющихся асфальтосмолопарафиновыми

и, таким образом, помогают предупредить образование различных отложений [21].

Воздействие вибрационных и также УЗ-колебаний непосредственно на процесс образования отложений в нефтяных системах — интересная область исследований. В ходе передачи внешних колебаний в жидкую среду, формируются колебания, оказывающие влияние на процессы, являющиеся осаждающими. Особенно это заметно на примере отложений АСПО. Отметим, что они могут образовываться на стенках нефтяного оборудования.

Несмотря на свои преимущества, данный метод имеет ограничения, и он может отрицательно влиять непосредственно на показатель прочности соединений резьб нефтяной колонны — это серьезный недостаток. В связи с этим прежде, чем внедрить данный метод важно проводить детальное исследование и принимать во внимание его возможные последствия отрицательного характера.

Специалисты ЦУТ-Сервис получили десяти, и даже двадцатикратное сказанное увеличение в ходе УЗ-влияния, с сохранением эффекта до девяти полных дней [22].

Высокоэнергетические магниты, на основе редкоземельных материалов обеспечивают хороший уровень защиты оборудования от АСПО, существенно растет производительность нефтяных скважин [23].

Химический метод — это депарафинизация с растворителями [24], которые удаляют отложения непосредственно в нефтепромысловом оборудовании, ускоряя при этом процесс растворения и диспергирования, очищая внутреннюю часть нефтяных кустов и оборудования, а также осуществляют гидрофилизацию. Таким образом качество добычи повышается, снижаются затраты непосредственно на проведение обслуживания.

Применение растворителей в нефтепромышленности оптимизирует удаление отложений, существенно влияющих непосредственно на работу

оборудования. Необходимо, в связи с этим выбрать соответствующий растворитель. Если нужно избавиться от парафиновых отложений, важно выбрать смесь углеводородов, являющихся предельными. Но температурные условия процесса существенно влияют на растворимость. Поэтому необходимо тщательно подбирать растворитель, учитывая особенности среды.

Для удаления смол успешно применяются жидкие парафиновые углеводороды благодаря тому, что они растворяются в нефтяных, так и в ароматических растворах. Асфальтены — потенциальная проблема в нефтяных процессах. Они растворяются в углеводородах, являющихся ароматическими, но при этом не демонстрируют аналогичной растворимости в алкановых растворителях.

В 2018 году организация «Татнефть» начала разработку уникального состава многокомпонентной композиции, благодаря которой обеспечивается эффективное диспергирование асфальтовых агрегатов. Они растворяются, а коагуляция предупреждается. Данный метод через формирование защитной пленки на поверхности оборудования предотвращает появление новых отложений. Эффективность метода делает его неотъемлемым элементом в такой сфере как нефтепромышленность.

Для хорошей защиты от отложений защитные покрытия [25] имеют большое значение, — их наносят непосредственно на внутренние поверхности нефтяных скважин и забойного оборудования. Применение их ограничено повышенными затратами на покрытия и тем, что формируются парафиновые пробки в случае повреждения поверхности.

### **1.3 Сверхкритические флюидные среды в задаче утилизации, разделения и выделения углеводородов**

Широкий спектр задач, относящихся к проблемам топливно-энергетического комплекса, которые исследуются на предмет их решения с

использованием суб- и сверхкритических флюидных сред. Достаточно указать на процессы улучшения качества бурых углей, выделения из них органических соединений и серы, формирования на основе углей топливных элементов; фракционирования и деасфальтизации тяжёлых высокосмолистых нефтей и нефтяных остатков, добычи битумов и последующей их переработки, в том числе, в целях выделения ценных металлов. К этому же перечню можно отнести решение экологических проблем, формируемых деятельностью топливно-энергетического сектора экономики. Одним из существенных источников загрязнения окружающей среды являются не нашедшие применения нефтесодержащие отходы (нефтяные шламы), образующиеся при добыче и подготовке нефти. Они представляют собой многокомпонентные системы, состоящие главным образом из нефтепродуктов, воды и минеральных компонентов (песок, глина, оксиды металлов и т.д.) [26].

Большинство из этих процессов реализованы лишь в лабораторных условиях, совершенствуются, оптимизируются и, наконец, ждут своего часа в плане широкомасштабного внедрения, в немалой степени зависящего от конъюнктуры рынка и цен на исходное сырьё и продукты переработки.

Вместе с тем, можно указать на процессы, которые уже нашли своё успешное применение в промышленных масштабах. Речь, прежде всего, идёт о деасфальтизации тяжёлых высокосмолистых нефтей и нефтяных остатков, а также об увеличении нефтеотдачи пластов.

В итоге, начиная с 1930 годов прошлого столетия, в качестве экстрагента в процессе деасфальтизации гудронов используют, прежде всего, пропан, бутан, пентан и лёгкий бензин. И всё же, в подавляющем большинстве случаев в промышленности находит применение пропан предпочтительно 95-96 процентной чистоты [26, 27].

Существенным недостатком процесса пропановой деасфальтизации (и в случае иной химической природой экстрагента, в том числе) являются значительные энергозатраты. Рассматривая процесс с точки зрения

выявления наиболее энергоёмких элементов технологической схемы, можно констатировать, что основная доля энергопотребления имеет место на этапе регенерации экстрагента (растворителя). На всех действующих по традиционной схеме установках деасфальтизации регенерация пропана осуществляется посредством энергоёмкого способа выпаривания и последующей конденсации. Для перевода в пар используется большое количество теплоты. Передача тепла в свою очередь осуществляется за счет высокотемпературного водяного пара. При этом требуется последующая конденсация экстрагента, которая требует большого количества воды и электроэнергии.

И первые научные работы, посвященные решению данной проблемы, появляются в первой половине двадцатого века [28]. В этой области работали ученые многих стран, таких как Франция, Германия, США и наши соотечественники. В работах [29, 30] научной группы под руководством Жузе Т.П. была решена задача по оптимизации процесса за счет использования сверхкритических флюидных технологий на этапе регенерации растворителя за счет снижения давления.

В 1956 году была разработана технология «ROSE» (Residium Oil Supercritical Extration) [28]. Суть данной технологии, в отличие от предыдущей, заключается в осуществлении процесса разделения экстракта от экстрагента в сверхкритических условиях экстрагента.

На рисунке 1.3 приведена принципиальная схема узла регенерации пропана, используемая в процессе ROSE.

В процессе используются сверхкритические растворители, и он является естественным продолжением пропановой деасфальтизации и позволяет разделить остатки на их основные компоненты (асфальтеновые составляющие, смоляные составляющие и масляные составляющие) для рекомбинации с оптимальными свойствами.

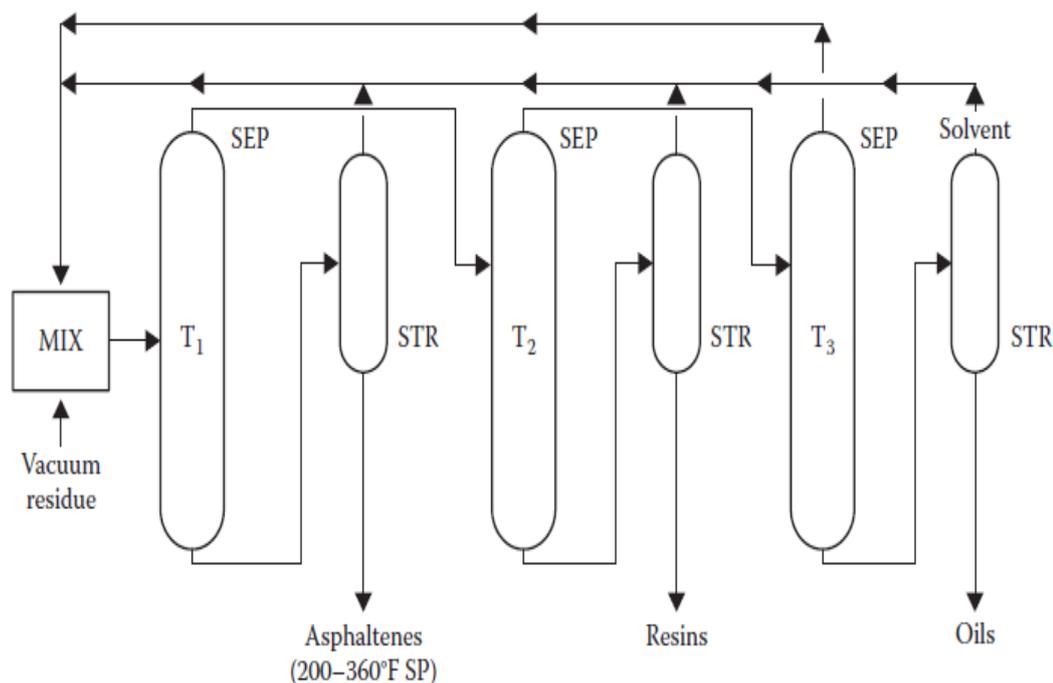


Рисунок 1.3 – процесса «ROSE»:  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$  представляют собой сосуды-сепараторы с соответствующими параметрами для разделения фракции; SEP - сепаратор; STR - зачистка; SP - точка размягчения [31]

В качестве растворителя можно использовать пропан, бутан и пентан в зависимости от исходного сырья и желаемого состава. Смесь используется для смешивания остатка с жидким растворителем при повышенной температуре и давлении. Смесь перекачивается в сепаратор первой ступени, где за счет противоточного потока растворителя асфальтеновые составляющие осаждаются, отделяются и отгоняются от растворителя паром. Верхний раствор из первой колонны направляется на вторую стадию, где нагревается до более высокой температуры. Это приводит к разделению компонентов смолы. Конечный материал поступает на третью стадию и нагревается до сверхкритической температуры. Это делает масла нерастворимыми и происходит разделение. Этот процесс очень гибкий и позволяет точное смешивание с требуемыми составами [31].

При этом (рисунок 1.3) остаток смешивают с многократным объемом

низкокипящего углеводородного растворителя и подают в сосуд сепаратора асфальтенов. Асфальтены, отторгаемые растворителем, отделяют от дна емкости и далее обрабатывают нагреванием и отгонкой паром для удаления небольшого количества растворенного растворителя. Асфальтены, не содержащие растворителей, направляются на участок нефтеперерабатывающего завода для дальнейшей переработки. Основной поток, растворитель и извлекаемая нефть, проходит вверх из сепаратора асфальтенов через теплообменник и нагреватель в маслоотделитель, где извлекаемая нефть отделяется без испарения растворителя. Растворитель после теплообмена возвращается в процесс. Небольшое количество растворителя, содержащегося в масле, удаляют отпаркой с водяным паром, а полученный испаренный растворитель из отпарных аппаратов конденсируют и возвращают в процесс. Полученное масло охлаждается за счет теплообмена перед тем, как его перекачают на хранение или дальнейшую переработку. Эффективность деасфальтизации в процессах с использованием пропана составляет порядка 75–83 % при общем выходе деасфальтизата порядка 50 %.

С момента первой промышленной реализации процесса ROSE прошло более 60 лет, за которые коммерческий успех многократно преумножен, а география стран, эксплуатирующих метод, значительно расширена. Состоятельность этого подхода к деасфальтизации подтверждается ещё и тем, что за прошедший период времени в практику внедрено значительное число подобных ему решений («DEMEX», «LEDA», «Solvahl» и др.) с отличиями не по сути, а лишь в аппаратурном оформлении или конструктивном исполнении. И, несмотря на всё это, поиск путей дальнейшего совершенствования процесса деасфальтизации и, прежде всего тяжёлых нефтяных остатков, продолжается.

Так в работе [32] представлены результаты использования сверхкритических флюидных сред для выделения углеводородов из

нефтяных отходов. В качестве экстрагента использована смесь, состоящая из 75% мас. пропана и 25% мас. бутана. Процесс СКФ экстракции осуществлен при температурах 85-160°C и при давлений 5-50 МПа. Авторы пишут, что выделенный нефтепродукт при 20°C характеризуется плотностью и кинематической вязкостью, соответственно равными 880 кг/м<sup>3</sup> и 73,75 мм<sup>2</sup>/с, содержанием серы в количестве 2.831% масс. и температурами начала и конца кипения, соответственно равными 43,6°C и 325°C.

В работе [33] рассматривается выделение углеводородов из нефтяных песчаников с использованием сверхкритической флюидной экстракции. Авторам за счет использования пропан-бутановой фракции в СКФ состоянии удалось выделить из песка до 96 мас. % углеводородов.

В работе [34] представлен способ утилизации шламов с одновременным фракционированием продуктов. Принципиальная схема СКФ экстракционной технологии по утилизации шламов представлена на рисунке 1.4.

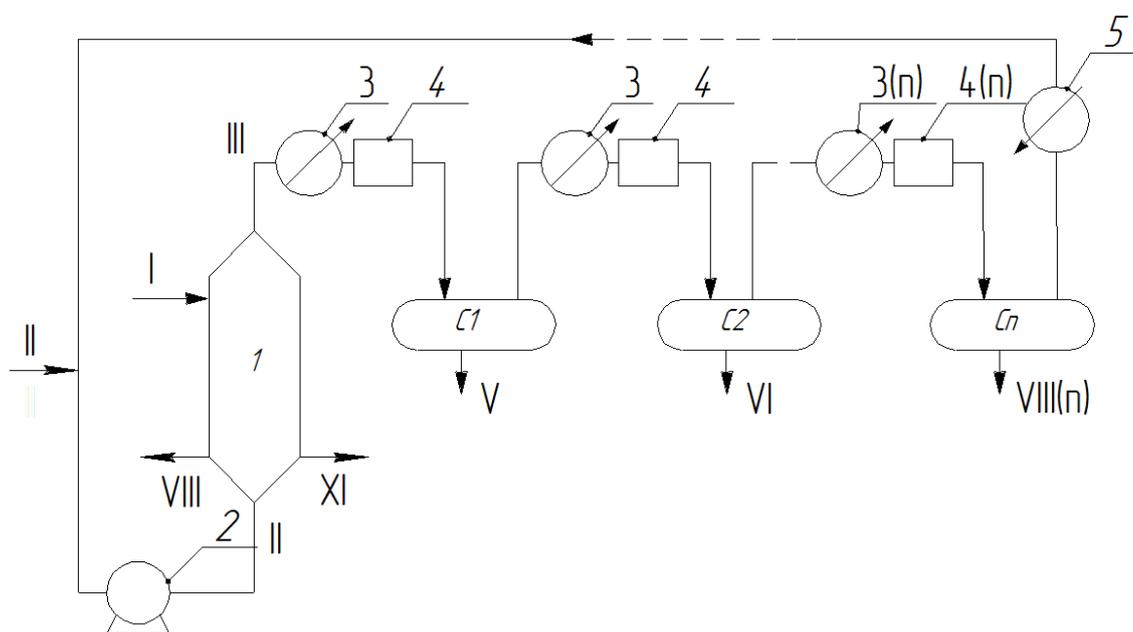


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема способа утилизации шламов с одновременным фракционированием продуктов

Процесс (рис. 1.4) осуществляется следующим образом:

- поток I - нефтяные отходы загружаются в экстрактор 1.
- поток II – с помощью насоса подается экстрагент при давлении 7-10 МПа и температуре 120-130 С.
- поток III – из экстрактора выводится смесь углеводородов в СКФ экстрагенте.
- в сепараторах происходит постатейное осаждение компонентов нефти.

Процесс экстракции тяжелых нефтяных остатков также рассмотрен в работах [35-37]. В работе [35] приведены результаты исследования деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков. В работе [36] для деасфальтизации применяется смесь сверхкритического диоксида углерода с ионной жидкостью.

Компания «Ecoplanning/Finland Co» сконструировала и запустила в действие пилотную установку по СК-СО<sub>2</sub> экстракционной очистке почвы с объемом экстрактора 200 литров и расходом диоксида углерода 800 кг/ч. Пилотная установка является периодической. Внутри сосуда вращается перфорированный барабан. Той же компанией в рамках проекта «Eureka» [38] по экстракционной очистке почвы в коммерческих масштабах спроектирована установка, состоящая из четырех сферических, вращающихся экстракторов, смонтированных на транспортабельной платформе (рис. 1.5). Каждый экстрактор имеет объем в 2-3 м<sup>3</sup>. Система способна обрабатывать до 7.5 тонн зараженной почвы в час.

В работе [39] представлены результаты выявления предпочтительного варианта очистки 3200 кубических ярдов (~ 2926 м<sup>3</sup>) почвы, зараженной нефтепродуктами (смесь дизельного топлива и моторного масла с массовым соотношением 50%/50%) в штате Нью-Мексико (США). Речь идет о необходимом снижении концентрации нефтепродуктов в почве с 1000 ppm до 100 ppm. В результате анализа всех существующих методов очистки почв

спектр технологий снижен до двух современных подходов: экстракционной очистки с использованием воды в субкритическом флюидном состоянии и метода биовосстановления почвы. В таблице 1.1 перечислены основные достоинства и недостатки этих двух методов [39].

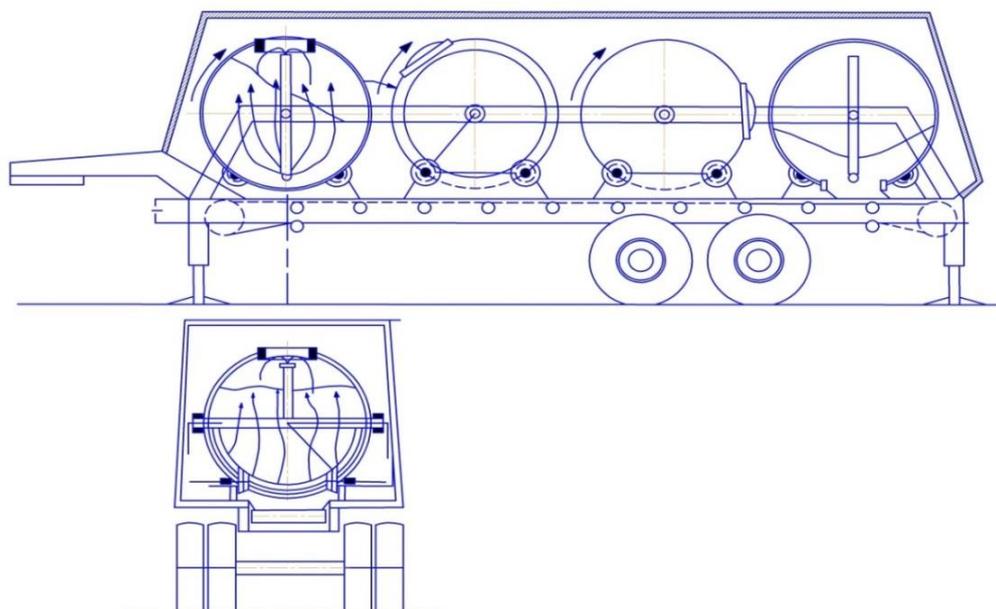


Рисунок 1.5 – Транспортабельная СКФЭ установка для очистки почв со сферическими вращающимися экстракторами [38]

Экспериментальные исследования с использованием субкритического водного экстракционного процесса, реализованного в периодическом режиме, продемонстрировали эффективное удаление нефтепродуктов из загрязненного образца почвы. При использовании чистой воды при температуре  $t = 320$  °С, степень загрязнения почвы успешно снижена до 2-3% массовых от исходного уровня. Однако, по причине достаточно больших энергозатрат, связанных с высокими температурами, принято решение в качестве экстрагента использовать воду, модифицированную изопропиловым спиртом, позволяющую в итоге добиться эквивалентного снижения уровня загрязнений в почве при более низких температурах  $t = 200$  °С. Как следствие, разработан полномасштабный СбКВЭ процесс с двумя экстракторами с перемешиванием, которые могут обработать  $5,35$  м<sup>3</sup> грунта в

течение цикла, при 10 циклах, реализуемых ежесуточно.

Таким образом, авторы проекта (Razorback Remediators Incorporated) приходят к выводу, что обе технологии являются жизнеспособными. Если проект должен быть завершен в течение месяца, очевидным решением будет использование метода экстракционной очистки почвы. Если же стоимость процесса является определяющей и время позволяет, то выбор должен быть остановлен на методе биовосстановления.

Таблица 1.1 - Достоинства и недостатки методов снижения концентрации нефтепродуктов в почве

	Субкритическая водная экстракция (СбКВЭ)	Биовосстановление
Преимущества	<ul style="list-style-type: none"> <li>- малая длительность процесса;</li> <li>- работоспособность при любых уровнях загрязнения;</li> <li>- мобильность установки;</li> <li>- потребность в небольшой рабочей площади</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- отсутствие потребности в лабораторных испытаниях, так как технология давно отработана</li> </ul>
Предпочтения	<ul style="list-style-type: none"> <li>- почвы с меньшим количеством ила и глины</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- теплый климат и влажная почва</li> </ul>
Недостатки	<ul style="list-style-type: none"> <li>- присутствие энергозатрат;</li> <li>- потребность в проведении лабораторных исследований</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- работоспособность лишь при умеренных уровнях загрязнения;</li> <li>- высокая длительность процесса;</li> <li>- потребность в достаточно больших рабочих площадях</li> </ul>

### 1.3.1 Природа критического состояния

Критические явления – интереснейший и важный раздел физической химии. Как выразился наш соотечественник М.А. Анисимов, который внес большой вклад в данную область [40]: «Критические явления в жидкостях очаровывают всех, кто с ними сталкивается: достаточно представить объект, в котором взаимная диффузия компонентов практически прекращается, звук полностью затухает, пройдя расстояние равное всего лишь нескольким длинам волн, лазерный луч диффузно рассеивается, не успевая выйти из оптической кюветы, становятся бесконечно большими теплоёмкость и теплопроводность, а тепловой импульс не рассеивается в течение многих часов или даже суток».

В начале XX века Лев Давидович Ландау систематизировал все методы построения уравнений состояния, базирующиеся на приближении среднего поля, создал феноменологическую теорию, описывающую, в том числе и сверхкритические фазовые переходы системы;

В 1873 году Ван дер Ваальс показал, что экспериментально найденные уравнения состояния Эндрюса могут быть объяснены количественно с использованием расширенной модели идеального газа, где в простой форме учтены молекулярные притяжение и отталкивание на близких расстояниях.

Если рассмотреть P-T диаграмму (рисунок 1.6) индивидуального вещества, то кривая парообразования заканчивается критической точкой. Выше этой точки вещество находится в сверхкритическом флюидном состоянии.

При описании уникальных свойств СКФ сред приводят сравнение с жидкостями и газами. Так, вязкость у СКФ сред намного меньше, чем у жидкостей, а плотность ниже, чем у жидкости и больше чем у газа. Все это определяет хорошие тепло- и массообменные характеристики этих сред. При этом коэффициент диффузии в сверхкритических флюидных средах на несколько порядков выше, чем у жидкостей, что также является фактором

интенсификации массообмена.

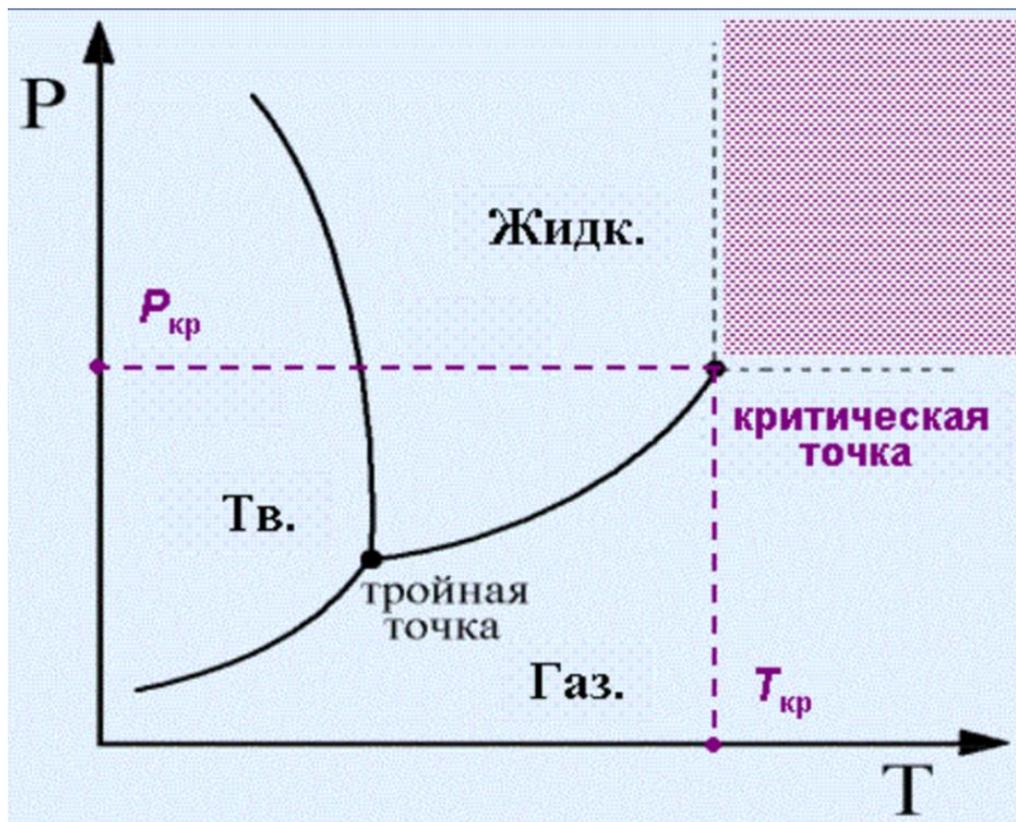


Рисунок 1.6 – Фазовая диаграмма чистого вещества

В зависимости от процесса, обрабатываемого материала, от температурных ограничений, техники безопасности осуществляется выбор того или иного газа (таблица 1.2).

Как известно, правильный выбор сверхкритического растворителя существенно влияет на эффективность процесса экстракции. Например, диоксид углерода часто используется в качестве сверхкритического агента в различных экстракционных процессах. Однако в нефтепереработке легкие побочные продукты - алканы, такие как этан, пропан, н-бутан и их смеси, представляются более подходящими сверхкритическими растворителями. Кроме того, к преимуществам этих растворителей относятся их химическое сродство к нефти и относительно низкие критические параметры, особенно критические давления. Кроме того, изменяя их состав смеси сверхкритических растворителей можно регулировать конкретные параметры экстракции.

Таблица 1.2 – Критические параметры некоторых веществ, используемых в качестве СКФ растворителей и экстрагентов

Вещество \ Параметры	Т <sub>кр</sub> , К	Р <sub>кр</sub> , МПа	$\rho_{кр}$ , кг/м <sup>3</sup>
Этилен	282,35	5,04	214
Хлортрифторметан	302	3,87	578
Диоксид углерода	304,14	7,38	468
Этан	305,33	4,87	207
Бромтрифторметан	340	3,98	745
Пропан	369,82	4,25	221
Аммиак	405,4	11,10	235
<i>n</i> -Бутан	425,16	3,80	228
<i>n</i> -Пентан	470	3,37	237
Метанол	513	8,04	272
Этанол	516	6,30	276
Бензол	562	4,84	302
Вода	647,1	22,06	322

### 1.3.2 Фазовые равновесия в многокомпонентных системах

При реализации СКФ процессов знание фазовых равновесии является ключевым условием.

Данные по экспериментальным и теоретическим исследованиям фазовых равновесий многокомпонентных углеводородных смесей при высоких температурах и высоких давлениях имеют множество практических приложений. Например, в нефтяных пластах обычно встречаются многокомпонентные смеси легких и тяжелых алканов. Поэтому достоверная информация о фазовых равновесиях этих смесей важна прежде всего для моделирования термодинамических условий нефтяных пластов, снижения

затрат на перепроектирования, достижения более эффективной оптимизации сетей нефтепроводов и технологического оборудования. Кроме того, данные фазовых равновесий необходимы для проектирования и эксплуатации сепарационных установок и реакторов, на долю которых приходится около 40–70 % общих затрат на оборудование и эксплуатацию химических заводов. Известно [35], что двадцатипроцентная ошибка в оценке плотности и вязкости жидкости может привести к 16 % и 4 % ошибкам в оценке стоимости оборудования и эксплуатационных затрат соответственно. В то же время десятипроцентная ошибка в оценке данных фазовых равновесий может привести к 10 % и 200% ошибкам в оценке оборудования и эксплуатационных затрат в случае легко- и трудноразделяемых смесей соответственно.

Из-за отсутствия надежных и точных данных фазового равновесия многих систем для оптимальной конструкции сепарационных установок или разработки новых точных методов корреляции и прогнозирования фазовых равновесий высокого давления их широкое коммерческое внедрение все еще ограничено. Таким образом, более глубокое понимание фазового равновесия (отношения  $P/T/x$ ) в многокомпонентных системах, содержащих сверхкритические флюиды или смеси флюидов, может привести к значительным улучшениям в сверхкритических технологических приложениях. Смеси сверхкритических флюидов и тяжелых углеводородов демонстрируют сложное фазовое поведение в процессе добычи нефти, что требует надежных данных по равновесию. Есть также другие приложения, такие как изучение подземных нефтегазовых пластовых флюидов или моделирование поведения фазового равновесия газогидратов.

Фазовое равновесие (VLE равновесие) является одним из важных ключевых термодинамических свойств смесей флюидов для научных приложений. Например, взаимодействие между разнородными молекулами порождает большое разнообразие фазовых диаграмм. Существует очень ограниченный объем данных по VLE и критическим экспериментальным

свойствам для сравнения с прогнозными моделями для многокомпонентных смесей с молекулами различного размера, формы, полярности и молекулярного типа. Исследования VLE под высоким давлением также полезны для более глубокого понимания роли взаимодействия между молекулами, что приводит к улучшенным моделям физики состояния жидкостей в целом. Изучение свойств VLE бинарных и тройных смесей важно для понимания поведения многокомпонентных смесей, поскольку оно объясняет роль межмолекулярных взаимодействий между разнородными молекулами с различными размерами, формой, полярностью и химической природой. Разноименное взаимодействие в многокомпонентных системах определяет фазовое поведение. Обычно необходимо рассматривать только парные взаимодействия, потому что эффект трех или более взаимодействий тел относительно невелик. В этом отношении более важным является фазовое поведение тройных смесей, поскольку впервые необходимо учитывать более одного разнородного взаимодействия. Однако по мере дальнейшего увеличения количества компонентов в смеси относительная важность каждого типа парного взаимодействия снижается. Модель многокомпонентных смесей может быть разработана на основе трех основных компонентов. Таким образом, надежные экспериментальные данные VLE имеют решающее значение для проверки качественной точности многокомпонентных расчетов. Желательно проверить справедливость уравнения состояния и параметров смеси применительно к тройным явлениям путем сравнения с некоторыми экспериментальными данными [42].

Сверхкритические флюидные технологии играют важную роль в различных областях промышленности, таких как экология, химия, биохимия, полимеры, нефть и газ, геотермальная энергия и другие отрасли [43-45]. Например, в нефтяной и газовой промышленности сверхкритические флюиды могут применяться для повышения нефтеотдачи [46], утилизации нефтяных шламов [47], добыча нефти из нефтяносных песков [48] и очистка скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений [49]. Процессы

повышения нефтеотдачи могут быть использованы для получения уловленной тяжелой нефти, оставшейся в пластах после первичного и вторичного методов добычи. Следовательно, фазовое поведение основных компонентов тяжелой нефти в сверхкритических условиях является ключевым исходным материалом для разработки технологии увеличения нефтеотдачи. Очевидно, что более глубокое понимание взаимосвязей фазовых равновесий и растворимости в многокомпонентных системах, содержащих сверхкритические флюиды, наряду с точностью соответствующих данных может привести к значительному улучшению их промышленного применения.

Диссертационная работа посвящена разработке технология очистки скважин от АСПО. АСПО представляет из себя сложную структуру, содержащая нефтепродукты, механические примеси, минеральные вещества, металлы и др.

Повышение эффективности экстракционного процесса [49, 50] в части достижения максимального выхода углеводородов и очистки устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений в значительной степени зависит и определяется изученностью характеристик фазового равновесия систем «извлекаемая компонента (парафин) - экстрагент».

Как следствие, существует насущная потребность в исследовании часто отсутствующих данных по фазовым равновесиям бинарных систем, включающих основные компоненты АСПО и потенциальные рабочие среды процесса СКФ экстракции тех же компонентов.

### 1.3.3 Условия равновесия термодинамической системы

Для системы в состоянии устойчивого равновесия во всех точках системы должна выполняться условия:

$$p^{(l)} = p^{(g)}, \quad T^{(l)} = T^{(g)}, \quad f^{(l)} = f^{(g)} \quad (1.1)$$

где  $p$  – абсолютное давление,  $T$  – абсолютная температура и  $f$  – летучесть. Индексы  $g$  и  $l$  относятся к газу и жидкости соответственно, индекс  $i$  соответствует  $j$ -му компоненту смеси.

Кроме того, любая однородная система в состоянии устойчивого равновесия должна удовлетворять условиям

$$\left(\frac{\delta P}{\delta V}\right)_T < 0; \quad C_g > 0 \quad (1.2)$$

Из этих неравенств следует, что увеличение объёма тела при постоянной температуре сопровождается уменьшением давления, а также теплоемкость тела является положительной величиной. Известно, что у всех реальных тел существует единственное устойчивое состояние, в котором производная  $\left(\frac{\delta P}{\delta V}\right)_T$  равен нуль. Это состояние называется критическим состоянием.

И для устойчивого состояния в критической точке должна соблюдаться условия, когда первая и вторая производная равнялись нулю

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_{кр}} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_{кр}} = 0, \quad (1.3)$$

а третья производная имела отрицательный знак

$$\left(\frac{\delta P^3}{\delta V^3}\right)_T < 0 \quad (1.4)$$

Термодинамические свойства разбавленных смесей вблизи критической точки растворителя полностью определяются поведением критических линий

(начальным наклоном критических кривых),  $\left(\frac{\partial T_c}{\partial x}\right)_{\text{CRL}}^c$ ,  $\left(\frac{\partial P_c}{\partial x}\right)_{\text{CRL}}^c$  при  $x \rightarrow 0$ ) и параметр Кричевского, который можно определить по поведению критических свойств (уравнение 1.5). В общем случае термодинамическое поведение бесконечно разбавленных смесей вблизи критической точки растворителя может быть полностью охарактеризовано параметром Кричевского, равным производной  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{T_c, V_c}^\infty$  рассчитаны в критической точке чистого растворителя (например,  $\text{CO}_2$ ) [51-61]. Используя понятие параметра Кричевского, Левель-Зенгерс [54] предложил описание термодинамического поведения разбавленных околокритических растворов на основе теоретически значимого параметра Кричевского  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{V_c, T_c}^c$ . Параметр Кричевского определяет термодинамические свойства растворенного вещества вблизи критической точки чистого растворителя ( $\text{CO}_2$ ). Значение теоретически важного параметра Кричевского [54] можно оценить по данным фазового равновесия как (форма кривой росы-пузырька на P-x-диаграмме)

$$\left(\frac{\partial P_\sigma}{\partial x}\right)_{\sigma T} = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{VT} + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Tx} \left(\frac{dV}{dx}\right)_{\sigma T} \quad (1.5)$$

где левая часть уравнения (1.5) представляет собой концентрационную производную изотермической P-x-диаграммы, которая имеет некоторые особенности вблизи критической точки (критической изотермы) чистого растворителя при низких концентрациях, а именно две ветви кривой росы-пузырька образуют общую касательную, «птичий клюв» конечного наклона [54]. При  $x \rightarrow 0$  и в критической точке чистого растворителя

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, x \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c}^c = 0 \text{ и поэтому, } \left(\frac{\partial P_\sigma}{\partial x}\right)_{DVC}^c = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{V_c, T_c}^c, \text{ который является}$$

параметром Кричевского, определяемым как [51-61]

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{V_c T_c}^c = \left(\frac{\partial P_c}{\partial x}\right)_{CRL}^c - \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{CXC}^c \left(\frac{\partial T_c}{\partial x}\right)_{CRL}^c \quad (1.6)$$

или, что то же самое

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{V_c T_c}^c = \left[ \left(\frac{dP_c}{dT_c}\right)_{CRL}^c - \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{CXC}^c \right] \left(\frac{\partial T_c}{\partial x}\right)_{CRL}^c \quad (1.7)$$

Таким образом, точные экспериментальные данные фазового равновесия изотермического давления-состава определяют теоретически важные величины физико-химического поведения смесей и структуры смеси.

### 1.3.4 Фазовые равновесия в бинарных системах

На основе уравнения состояния реальных газов на основе анализа формы поведения критических кривых бинарных систем фазовое поведение принято классифицировать на типы [62 – 69].

Кониненбург и Скотт предложили пять типов фазового поведения [63], Роулинсон и Суинтон [64] добавили ещё VI-ой тип фазового поведения.

Все бинарные системы можно подразделить на три класса [65]:

- первый класс - для компонентов в составе двойной системы критические температуры не имеют значительных различий. В случае таких двойных систем точки перехода чистых компонентов в критическое состояние соединены непрерывной линией.

- второй класс - в случае бинарных систем, состоящих из двух компонентов, критические температуры этих компонентов значительно различаются. Между критическими точками компонентов нет связи, то есть они не соединены.

- третий класс - сложные системы, в которых происходит образование химических связей, не подчиняются закону Ван-дер-Ваальса при описании фазового равновесия.

На рисунке 1.7 представлены семь типов фазового поведения бинарных систем [65]. Это иллюстрирует сложность, которую можно наблюдать экспериментально для бинарных смесей. Критическая точка жидкость = пар ( $L = V$ ) в поведении типа I (рисунок 1.7 а) простирается от критической точки чистого компонента 1 до критической точки компонента 2, и критические конечные точки отсутствуют. В поведении типа II (рисунок 1.7 б) критическая линия простирается между критическими точками чистых соединений, как и в поведении типа I, но появляется другое критическое место (жидкость = жидкость), которое заканчивается в верхней критической конечной точке.

В некоторых случаях критическая кривая жидкость-жидкость может смещаться в область более высоких температур, что приводит к ее пересечению с критической кривой жидкость-пар. Это фазовое поведение соответствует диаграмме типа III (рисунок 1.7 в).

Ухудшение взаимной растворимости компонентов, составляющих бинарной системы, приводит к трансформации формы фазовой диаграммы (рисунок 1.7 г). Этот тип фазовой диаграммы можно выделить в отдельную группу.

Дальнейшее снижение взаимной растворимости компонентов приводит к еще большей деформации фазовой диаграммы (рисунок 1.7 д). Отличительные черты данной системы:

- критическая кривая жидкость - пар начинается в критической точке более тяжелого компонента.
- может подниматься вверх с отрицательным уклоном и становится круче с увеличением давления, не достигая минимального температурного значения.
- Также критическая кривая может проходить через температурный минимум (газ-газовое равновесие второго рода) или подниматься с положительным наклоном (рисунок 1.7 д (равновесный газ-газ первого рода)).

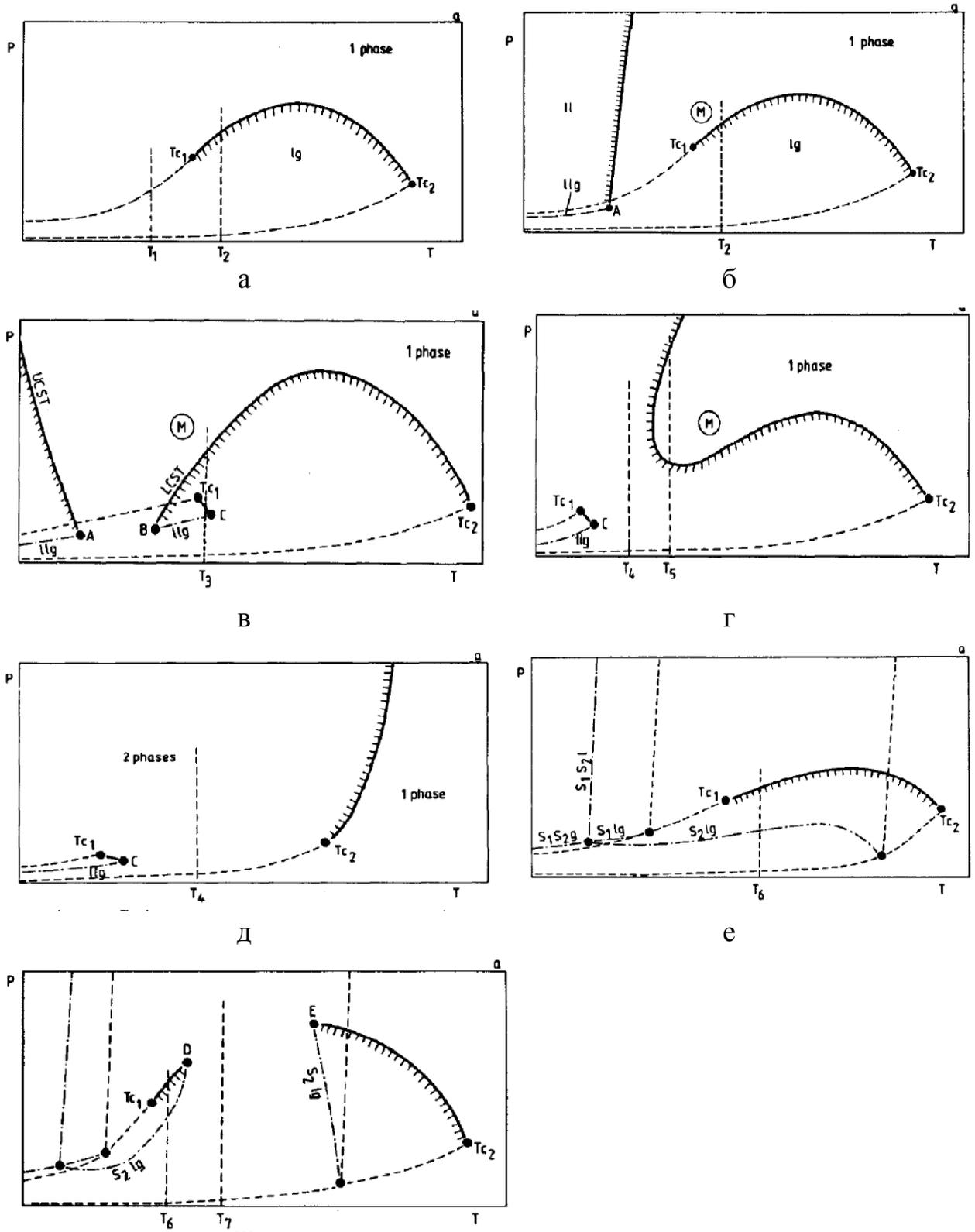


Рисунок 1.7 –  $P - T$  диаграммы бинарных систем различного типа [54]

Классификация диаграмм была бы неполной без рассмотрения систем с твердофазным состоянием низколетучей компоненты. Выделить можно два основных типа диаграмм. Если твердое вещество обладает высокой растворимостью в жидкой фазе, то РТ-диаграмма будет иметь вид, как на рисунке 1.7 а. Следующий тип фазовой диаграммы показан на рисунке 1.7 б. Линии трехфазного равновесия Т-Ж-Г поднимается в область высоких давлений настолько, что пересекает дважды критическую линию жидкость-пар в точках *d* и *e*.

Бинарные смеси  $\text{CO}_2$  с *n*-алканами относятся к трем разным типам в известной классификации ван Кониненбурга и Скотта [63]. В этой схеме системы  $\text{CO}_2+(\text{C}_2\text{-C}_4)$  относятся к типу I,  $\text{CO}_2+(\text{n-C}_7 \text{ к } \text{n-C}_{12})$  проявляют фазовое поведение типа II, а  $\text{CO}_2+\text{n-C}_{14}$  классифицируется как тип III. Бинарная система, образованная  $\text{CO}_2$  и *n*-тридеканом ( $\text{n-C}_{13}$ ), представляет собой «переход» от фазового поведения типа II к типу III [63, 66] в этом гомологическом ряду и представляет собой поведение типа IV.

Точные измерения фазовых равновесий в системах необходимы для установления поведения свойств фазового равновесия (РТху) смесей « $\text{CO}_2$  + *n*-алканов». Сверхкритический  $\text{CO}_2$  вызывает также растущий научный (фундаментальный) интерес. Например, форма критической кривой имеет большое значение для изучения реального критического поведения смесей, поскольку начальный наклон критической кривой очень чувствителен к различиям в размерах молекул и специфическим взаимодействиям компонентов.

Форма критических линий смесей отражает реальное поведение смесей и сильно зависит от взаимодействия между молекулами смеси. Критические свойства (критические кривые) для смесей также необходимы для разработки уравнения состояния скейлингового типа (кроссовер) [51-53].

Таблица 1.3. Бинарные системы с различным типом фазового поведения [26]

Летучий компонент	Растворяемые жидкие компоненты				Растворяемые твердые компоненты	
	Тип I,II	Тип III	Тип IV	Тип V	Тип VI	Тип VII
1	2	3	4	5	6	7
CO <sub>2</sub>	<i>n</i> -Алканы C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> , Циклогексан, Спирты C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> , Ацетон, Бензол, Хлорбензол, Уксусная кислота, Стирол, Этилкарбитол	Нитробензол, 2-Нитрофенол, 1,4-Дихлорбензол	<i>n</i> -Алканы C <sub>13</sub> -C <sub>16</sub> , Декалин, Тетралин	H <sub>2</sub> O		Дифениламин
CH <sub>4</sub>	<i>n</i> -Алканы C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> , Изоалканы C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> , Диоксид углерода	<i>n</i> -Гексан, Изоалканы C <sub>7</sub> -C <sub>10</sub> , 1-Гексен	Метилциклопентан	Алкан C <sub>30</sub> (сквалан), Аммиак		<i>n</i> -Алканы C <sub>7</sub> -C <sub>10</sub> , Толуол, Нафталин
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	<i>n</i> -Алканы C <sub>3</sub> -C <sub>18</sub> , Изоалканы C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> , Циклогексан, Бензол, Ацетон	<i>n</i> -Алканы C <sub>19</sub> -C <sub>20</sub> , Изоалканы C <sub>30</sub> -C <sub>37</sub> , Спирты C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> , 1,3,5-Трихлорбензол	Метанол	Нитрометан, Диметилформамид, Вода, 2-Нафтол	1,4-Дихлорбензол	Алкан C <sub>28</sub> , Нафталин
Этилен	<i>n</i> -Гептан, Циклогексан, Бензол	1,4-Дихлорбензол	Нитрометан			<i>n</i> -Алканы C <sub>28</sub> -C <sub>36</sub> , Нафталин, Антрацен
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	<i>n</i> -Алканы C <sub>4</sub> -C <sub>37</sub> , Сквалан, Ацетон, Бензол	Полиизобутен				
Пропан/бутан	<i>n</i> -Гексадекан, Ацетофенон, Фенол, Нафталин			Пропиленгликоль, Сера, Вода		Антрацен
<i>n</i> -Гептан				Вода		
Цикло-гексан		Поли-стирол		Вода		

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6	7
Бензол	Толуол, Спирты C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	Поли- изобутен	H <sub>2</sub> O			
Толуол			H <sub>2</sub> O			
<i>o</i> -Ксилол			H <sub>2</sub> O			
1,3,5-Три- метил-бензол			H <sub>2</sub> O			
H <sub>2</sub> O	Декалин, Тетралин, Нафталин, Дифенил				Хлорид натрия, Соли борной кислоты	Оксид кремния
Аммиак	<i>n</i> -Бутан, Изооктан, Этилен, Пропилен, Циклогексан, Метанол Бензол, 2-Фенил- пропан, <i>o</i> -Ксилол, Декалин, Вода					

### 1.3.5 Методы исследования равновесия «жидкость-пар» в докритической области и в сверхкритической области параметров состояния

Поведение жидкостей при высоком давлении — это направление исследований в физике и химии, раскрывающее непосредственно сложные особенности, отличающиеся от того, что конкретно мы видим при нормальных обстоятельствах. Данного рода отклонения от идеального поведения становятся причиной формирования уникальных структур.

При высоком давлении образуются особенные группы молекул, называемые ассоциатами. Ученые используют два способа для их исследования: смотрят, как они двигаются непосредственно внутри закрытых систем, а другой - анализируют, из чего состоят, с помощью взвешивания, использования света или химического анализа.

Существуют два важных метода классификации и анализа веществ: проточная система и статическая схема:

1. Проточная система: обеспечивает неограниченный объем растворителя для взвешивания компонентов. Это полезно при исследованиях с веществами, слабо растворимыми друг в друге. Проточная система предоставляет гибкость для работы с различными образцами и составами, а также может использоваться для хроматографических и других аналитических методов.

2. Статическая схема: облегчает визуализацию фазового равновесия в системе жидкость - сверхкритический флюид. Используется для анализа составов веществ в сочетании со спектроскопическими методами.

Оба метода имеют свои преимущества и применяются в аналитической химии для изучения и анализа составов веществ.

Современные исследования фазового равновесия подверглись глубокому изучению и классификации методов [70]. Это позволяет определить их применимость и ограничения.

Обзорные статьи [71, 72] — описывают классификацию методов исследования фазового равновесия непосредственно по анализу составов растворов для обогащения аналитических аспектов.

Каждый метод располагает определенными сторонами (сильными и слабыми). Например, радиология точна для жидких систем, но менее эффективна для газовых фаз. Нет универсального метода; выбор зависит от конкретной задачи и требований к концентрации.

Пример - металлургическая промышленность: методы [70] для анализа металлов в сплавах не подходят для газовых фаз и твердых материалов.

Классификация и комбинирование методов зависят от задач, обеспечивая эффективность и точность исследований и анализа растворов.

Для получения насыщенного раствора:

1. Вводим вещества в ячейку равновесия.
2. Устанавливаем нужную температуру.

3. Поддерживаем смесь в изотермических условиях.
4. Можем провести перемешивание для ускорения равновесия.
5. Мониторим давление, ожидая плато как признак равновесия.
6. При необходимости корректируем давление.
7. Уравновешивание длится минимум 60 минут для стабилизации.
8. Даем смеси отстояться без перемешивания перед взятием образцов.

Для точных результатов, перемешивание при параметрах с более высокой растворимостью, а отстаивание при желаемых параметрах [73].

Для достижения состояния насыщения в динамических процессах массообмена, таких как в промышленности и науке, используются методы, которые включают разделение потока газа или жидкости на мелкие пузырьки или струи, а также увеличение времени контакта фаз. Это позволяет насытить одну фазу веществом другой.

Чтобы определить насыщение, аналитики используют графики концентрации раствора относительно различных параметров потока. Когда концентрация остается постоянной, это указывает на насыщение.

Число Рейнольдса описывает режим потока и помогает определить влияние на насыщение изменений потоков. Достижение состояния насыщения предполагает хорошее управление потоковыми параметрами обеспечения оптимальных результатов непосредственно в различных областях.

Недостатки циркуляционного метода включают выбор насоса с низким перепадом давления, обеспечение однородной температуры, и ограничения в области близкой к критической точке параметров состояния.

Аналитические методы в химии неотъемлемы для раскрытия состава сложных химических смесей. В начале эксперимента, этот состав часто остается неизвестным, особенно в реакционных процессах и анализе природных образцов. В исследовании [74] использовали инновационную ячейку переменного объема с двумя сапфировыми окнами, одно из которых

работало как поршень. Это упростило анализ состава фаз под высоким давлением без отбора проб, заменяя его химическими методами.

Аналитические методы при достижении равновесия разделяются на изотермические, где температура постоянна [73, 74 - 92], изобарно-изотермические с постоянным давлением и температурой [93 - 116], и изобарические при температуре кипения. Изотермический метод может использоваться с статическим или циркуляционным способами, но может нарушить фазовое равновесие использование больших проб из автоклава.

Эти методы помогают исследователям анализировать системы под разными условиями, предоставляя ценную информацию о составе фаз, что важно в науке и промышленности.

Чтобы избежать снижения давления при взятии проб, есть несколько способов [87]:

1. Уменьшение объема контейнера: Берем меньше вещества из большого контейнера.

2. Использование контейнера переменного объема: используем специальный контейнер, который изменяет свой объем, чтобы давление оставалось стабильным.

3. Заблокировать основное содержимое контейнера: Оставляем остаток в контейнере неподвижным, чтобы он не воздействовал на пробу[88].

Также некоторые исследования могут использовать большие контейнеры для взятия проб. Например, контейнер объемом 40 литров. Эти методы помогают сохранить давление при анализе вещества.

Маленькие кусочки вещества можно взять с помощью трубочек или клапанов. Например, можно использовать специальные клапаны при работе с хроматографами. Иногда пробы собираются сразу в прибор, например, газовый или жидкостный хроматограф.

Если нужно наблюдать за реакцией, необходимо использовать специальные ячейки, чтобы видеть, что происходит. В некоторых случаях можно проводить анализ без сбора проб, используя спектроскопию или

взвешивание во избежание проблем, которые могут возникнуть при сборе проб из высоко давящей камеры.

Отбор проб через капилляр может привести к тому, что разные части пробы разделятся, особенно если в этой пробе есть легкие и тяжелые вещества, и вы не заботились о том, чтобы уменьшить давление внутри соломинки. Но есть способы, чтобы этого избежать!

Вот примеры:

1. В одном исследовании [75] они использовали особенную соломинку (капилляр), которая была короткой и вставлена внутрь более крупной соломинки. Это помогло уменьшить давление в конце соломинки, ближе к системе, которая анализирует пробу.

2. В другом исследовании [76] они использовали иглу с капилляром в конце соломинки, и эта игла имела угол. С ее помощью можно было изменять размер места, через которое проходит проба, вращая или выкручивая ее. Игла и соломинка были связаны вместе с помощью винтов, которые имели мелкие шаги.

Таким образом, эти методы позволяют управлять процессом отбора проб через капилляр так, чтобы проба не разделялась и можно было точно проанализировать ее состав.

Метод "изобарно-изотермический" - это способ смешивания веществ, и давай разберемся в этом[93-95].

2 способа делать это: непрерывно поточный и полупоточный.

1. Непрерывно поточный метод: Это когда каждая из веществ, из которых мы хотим создать соединение, подается в бак через свой собственный насос. Каждое вещество имеет свою определенную температуру и давление. Они смешиваются в баке и образуют нужное соединение.

2. Полупоточный метод: Это когда одно из веществ находится в баке, а другое вещество постепенно проходит через него. Оно проникает через первое вещество, и они смешиваются в процессе.

Таким образом, метод "изобарно-изотермический" позволяет смешивать вещества при постоянных значениях давления и температуры. [96-98].

Преимуществом непрерывного поточного метода является то, что мы можем измерять при очень высоких температурах, не давая им разрушиться или превратиться во что-то другое из-за тепла. Это происходит потому, что система проводит очень мало времени в состоянии равновесия, где все компоненты смеси находятся в стабильном состоянии.

Существует несколько способов определения состава паровой фазы, и каждый из них имеет свои уникальные особенности. Один из таких способов - спектроскопический метод [102], использующий клапан отбора проб с множеством портов и ВЭЖХ анализ [104]. Этот метод применим после расширения потока до атмосферного давления с холодной ловушкой [105], ванной поглощения [106] или короткой колонкой с адсорбентом, захватывающим вещество из сточной воды [108].

Существуют также аналитические спектроскопические методы [117-119], чтобы анализировать без отбора проб состав фазы при высоких давлениях. Измерение инфракрасного спектра поглощения света в газовой фазе, которая находится в оптической ячейке, обеспечивает точность. Сапфир, часто используемый для окон, имеет низкое сечение некогерентного рассеяния и поглощения нейтронов, уменьшая фоновые помехи. Это делает аналитические спектроскопические методы привлекательными.

Преимущество этих методов в отсутствии сложных процедур отбора проб, что особенно важно при высоких давлениях, где взятие проб становится затруднительным, а калибровки требуют дополнительных усилий.

Аналитические гравиметрические методы [120-123]:

- Основаны на измерении массы конденсированной фазы в системе.

- Могут применяться для анализа фазового состава с различными конденсированными фазами, такими как полимеры, полимеризуемые ионные жидкости или ионные жидкости.

- Точные сведения относительно показателя плотности фазы важны, чтобы обеспечить корректный анализ фазового состава.

- Используются для измерения показателя плотности жидкостей, а также растворимости и определять коэффициент диффузии компонентов, являющихся летучими.

Синтетические методы [123]:

- Подразумевают синтез смеси с известным составом.

- Наблюдают за фазовым поведением этой смеси в ячейке равновесия, меняя давление и температуру.

- Синтетические методы бывают визуальными и не визуальными.

- Визуальные методы определяют возникновение новой фазы посредством мениска, а не визуальные — посредством измерения показателя скорости звука.

- Имеют некоторые ограничения в многокомпонентных системах и дают меньше данных относительно аналитических методов.

Таким образом, поиск новых методов исследования фазового равновесия и усовершенствование существующих – это неотъемлемая часть развития современной науки и технологии. Эти усилия позволяют нам не только более глубоко понимать мир вокруг нас, но и создавать новые материалы и технологии, которые могут принести пользу человечеству в целом.

Ключевым аспектом является применение сверхкритического экстракционного процесса с пропаном, перспективного для экономии и экологии. Проблема АСПО приобрела актуальность с повышением уровня добычи нефти. Её решение имеет важное отраслевое значение. Для проведения исследования необходимо провести анализ термодинамических

параметров и оптимизировать процесс для обеспечения потенциальных улучшений в сфере очистки скважин.

В результате обзора и анализа научно-технической и патентно-лицензионной литературы по теме диссертации были поставлены цель и задачи исследования.

### **1.3.6 Уравнения состояния для бинарных смесей**

Термодинамика рассматривает, главным образом, связи между свойствами систем в состоянии равновесия, а также различия между этими свойствами в различных равновесных состояниях.

Чтобы определить состояние чистого вещества в одной фазе, необходимо знать две его термодинамические характеристики. Все данные о такой системе можно получить из фундаментального уравнения состояния. Уравнение состояния (УС) — это уравнение, которое связывает между собой определённые термодинамические свойства, известные как параметры состояния. Уравнение, описывающее зависимость между температурой, давлением и плотностью вещества, называется термическим уравнением состояния. А уравнение, которое связывает три переменные, одна из которых относится к калорическим свойствам, называется калорическим уравнением состояния. Поиск уравнения состояния вещества — одна из основных задач термодинамики и статистической физики. К концу XX века было предложено более сотни различных уравнений состояния. Однако ни одно из них не является универсальным, поэтому поиск новых уравнений состояния продолжается.

Существующие на сегодняшний день уравнения состояния систем классифицируются на несколько видов или групп.

В первую категорию входят так называемые кубические уравнения состояния, представляющие собой модификации известного уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Это уравнение состояния стало началом для

разработки новых уравнений, таких как уравнения состояния Редлиха и Квонга [63], Соава [64], Пенга и Робинсона [65]. И в настоящее время эти уравнения состояния усовершенствуются. Более подробно эти КУС приведены в работе [66].

Еще одна группа теоретически обоснованных уравнений состояния являются уравнения, полученные в рамках статистической теории ассоциированного флюида (SAFT). Уравнения этого типа состоят из различных слагаемых, учитывающих влияние максимально возможных сил взаимодействия. Эти УС физически верно описывают фазовые переходы и достаточно широко используются для описания свойств бинарных и тройных смесей. В последнее время интерес к таким уравнениям в контексте моделирования теплофизических свойств природных углеродных систем возрастает.

В третью обширную категорию входят сложные полуэмпирические уравнения состояния, содержащие множество констант. Среди таких уравнений наиболее известно уравнение Бенедикта-Вебба-Рубина. Коэффициенты этого уравнения были определены многими исследователями для различных веществ и их бинарных растворов. В конце прошлого века произошёл значительный прогресс в этой области благодаря появлению эффективных алгоритмов оптимизации фундаментальных уравнений состояния. Уравнения этой группы, несмотря на небольшое количество коэффициентов, обладают высокой точностью, численной стабильностью и хорошими возможностями экстраполяции. Это связано с тем, что их форма была определена с помощью эффективного алгоритма оптимизации. Эти уравнения опровергают распространённое мнение о том, что эмпирические уравнения состояния могут быть использованы только в тех областях параметров состояния, которые обеспечены надёжными экспериментальными данными.

Таблица 1.4 – Некоторые уравнения состояния для бинарных смесей

Название	Уравнение
1	2
Кубические уравнения	
Уравнение Ван-дер-Ваальса	$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ <p>где <math>a = 3P_{кр} v_{кр}^2 = \frac{27\mu R^2 T_{кр}^2}{64P_{кр}}</math>, <math>b = \frac{v_{кр}}{3} = \frac{\mu RT_{кр}}{8P_{кр}}</math></p>
Уравнение Редлиха-Квонга	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v + b)}$ <p>где</p> $a = \frac{\Omega_a R^2 T_{кр}^{2,5}}{P_{кр}} = \frac{0,42748 R^2 T_{кр}^{2,5}}{P_{кр}}$ $b = \frac{\Omega_b RT_{кр}}{P_{кр}} = \frac{0,08664 RT_{кр}}{P_{кр}}$
Уравнение Соава	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{v(v + b)}$ <p>где</p> $a = 0,42747 R^2 T_{кр}^3 / P_{кр}, b = 0,08664 RT_{кр} / P_{кр},$ $\alpha = \left[1 + \left(0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2\right)\left(1 - T_r^{0,5}\right)\right]^2$
Уравнение состояния Пенга-Робинсона	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2}$ <p>где</p> $a = 0,45724 R^2 T_{кр}^2 / P_{кр},$ $b = 0,07780 RT_{кр} / P_{кр},$ $\alpha = \left[1 + \left(0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2\right)\left(1 - T_r^{0,5}\right)\right]^2,$ $\omega = \frac{3}{7} \left[ \frac{T_{кин}}{T_{кр} - T_{кин}} \log P_{кр} \right] - 1$

Продолжение таблицы 1.4

1	2
Уравнение состояния Пателя-Теджи	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(\theta, T)}{V(V+b)+b(V-b)}$ $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)}$
Некубические уравнения	
PC-SAFT	$A = A^{id} + A^{hc} + A^{disp}$ <p>где</p> $A^{id} = RT \left[ \ln(\rho RT) + \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} \ln \left( \frac{\rho_i}{\rho} \right) \right]$ $A^{hc} = RT \left[ \bar{m} A^{hs} - \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} (m_i - 1) \ln(g_{ii}^{hs}) \right]$ $A^{disp} = -RT(\pi N_A \rho) \left[ 2I_1 \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} + \bar{m} C_1 I_2 \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \right]$
SPHCT	$p = \frac{RT}{V} + \frac{\langle c \rangle RT}{V} \left[ \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} \right] - \frac{RT}{V} \left[ \frac{Z_m \langle cV^*Y \rangle}{V + \left( \frac{\langle cV^*Y \rangle}{\langle c \rangle} \right)} \right],$

В инженерной практике наиболее часто используются кубические уравнения состояния, которые также называют многоконстантными. Эти уравнения широко применяются для расчёта термодинамических свойств и фазовых равновесий различных веществ. Приоритет кубических уравнений состояния обоснован их научной обоснованностью, простотой и устойчивостью в широком диапазоне изменения параметров состояния. Они позволяют получать явные решения для расчёта некоторых термодинамических свойств и обеспечивают относительную простоту вычислительных процедур при численном решении задач. Несмотря на свою простоту, кубические уравнения состояния могут быть отнесены к классу фундаментальных уравнений состояния с определёнными допущениями. Они способны описывать фазовый переход «жидкость — пар», удовлетворять условиям критической точки и могут быть представлены в виде зависимости

термодинамического потенциала от собственных переменных. Кубические уравнения состояния широко используются для расчёта термодинамических свойств и фазовых равновесий углеводородов и углеводородных смесей, как искусственных, так и природных (нефть, газовый конденсат, природный газ).

На основе кубических уравнений состояния разработаны и широко применяются в инженерно-технологической практике программные комплексы, такие как «Tempest», «pVTx», «Hysys», «Eclipse» и другие. Эти комплексы позволяют производить широкий спектр расчётов термодинамических свойств и фазовых равновесий.

Основным недостатком кубических уравнений состояния является не очень высокая точность расчёта термодинамических свойств, особенно в жидкой фазе. Исследования, направленные на повышение точности кубических уравнений состояния, продолжаются уже более 140 лет, с момента публикации уравнения Ван-дер-Ваальса в 1873 году.

Основные усилия исследователей, как правило, направлены на уточнение члена, учитывающего «притяжение». В результате были разработаны как двухконстантные уравнения (Редлиха-Квонга с многочисленными модификациями, Пенга-Робинсона), так и трёх- и даже четырёхконстантные кубические уравнения состояния. Библиография по этим уравнениям превышает тысячу наименований и продолжает расширяться.

Если упростить вышеприведённые определения, то можно сказать, что уравнение состояния определённого типа может использоваться для оценки различных важных характеристик чистых веществ и их смесей. Например, оно может применяться для:

- определения плотности жидкой и паровой фаз;
- расчёта давления пара;
- анализа равновесных соотношений между паром и жидкостью;
- оценки отклонения энтальпии от идеального газового состояния;
- анализа отклонения энтропии от идеального газового состояния и т. д.

Важно понимать, что в настоящее время не существует универсального уравнения состояния, которое могло бы одинаково хорошо описывать все эти свойства для всех веществ. Поэтому эксперимент остаётся основным методом проверки и подтверждения результатов.

### **Выводы по первой главе**

1. Добыча тяжелых парафинистых нефтей, доля которых в общем балансе только увеличивается, осложняется образованием АСПО в нефтедобывающих скважинах. Это в свою очередь приводит к снижению добычи нефти, засорению труб и добывающего оборудования и емкостей. Несмотря на большое разнообразие методов борьбы с АСПО, проблема еще далека от разрешения и остается одной из важнейших в отечественной нефтедобывающей отрасли.

2. Самыми распространёнными средами, использующиеся в качестве СКФ среды, являются вода и диоксид углерода. Однако, в нефтедобыче, нефтепереработке и нефтехимии более актуальными является использование n-алканов в СКФ состоянии.

3. СКФ экстракционная технология переработки АСПО, исследуемая в настоящей работе, является крайне актуальной, экологически оправданной и перспективной с точки зрения экономической целесообразности и рентабельности.

4. Знания о фазовых равновесиях в системах, находящихся в СКФ состоянии, являются одной из фундаментальных основ инновационного технологического направления, именуемого СКФ технологиями.

5. Несмотря на то, что экспериментальные исследования являются трудоемкими и занимают много времени, они остаются единственным верным способом определения фазовых равновесий. Математические модели, к сожалению не всегда пригодны для описания фазовых равновесий, особенно в околокритической области.

## ГЛАВА 2 ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК, МЕТОДИК ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1 Хроматографический анализ образцов АСПО

Анализ проб проводили на газовом хроматографе Хроматек - Кристал 5000.2 с использованием масс-спектрометрического детектора и пламенно-ионизационного детектора. Обработка хроматограмм производилась при помощи программного пакета «Хроматек Анлитик 3.1».

При качественном анализе используется масс-спектрометрический детектор и капиллярная неполярная колонка DB-1 с внутренним диаметром 0.25 мм и длиной 100 м. Объем вводимой пробы 0.5 мкл., температура испарителя хроматографа 280°C, газ носитель гелий, расход газа носителя через колонку 1 см<sup>3</sup>/мин, температура термостата колонок составляла от 50 до 250°C нагрев 1°C/мин затем изотерма 40 мин при 250°C, время анализа 240 мин, температура источника ионов масс-спектрометрического детектора 200°C, диапазон сканируемых масс 30-350 а.е.м. По окончании хроматографического анализа проводили идентификацию обнаруженных соединений при помощи библиотечного поиска в библиотеке NIST.

При количественном анализе используется пламенно-ионизационный детектор и капиллярная неполярная колонка DB-1 с внутренним диаметром 0.25 мм и длиной 100 м. Объем вводимой пробы 0.5 мкл., температура испарителя 280°C, газ носитель гелий, расход газа носителя через колонку 1 см<sup>3</sup>/мин, температура термостата колонок составляла от 50 до 250°C нагрев 1°C/мин затем изотерма 40 мин при 250°C, время анализа 240 мин, температура пламенно-ионизационного детектора 275°C. Количественный состав определяют сопоставлением площадей пиков на хроматограмме, полученной на пламенно-ионизационном детекторе.

## 2.2 Методика определения состава АСПО

Определение компонентного состава (содержание асфальтенов, масел, смол) осуществляли в соответствии с ГОСТ 11851-85, ОСТ 152-39.2-048-2003. Сущность метода заключается в выделении асфальтенов гексаном из нефтяного остатка, полученного после отгонки лёгких фракций (н.к. - 200°C), либо гудрона или битума и последующем отделении их фильтрованием. Масла и смолы, растворенные в фильтрате, адсорбируются на силикагеле и затем последовательно десорбируются различными растворителями.

## 2.3 Описание экспериментальных установок и методик проведения эксперимента

Принципиальная схема и общий вид экспериментальной установки [124-127], предназначенной для исследования фазового равновесия «жидкость-пар» бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления, приведена на рисунке 2.1 и в приложении 2.

Измерения проводились с использованием оптической ячейки высокого давления. Метод основан на гравиметрическом анализе проб жидкой и паровой фаз, отобранных из оптической кюветы в равновесных условиях. Описание метода исследования подробно приведено в Приложении 2.

Существует ряд критериев условий равновесия [128]. Большинство авторов определяют состояние равновесия как состояние, при котором измеряемое свойство остается постоянным или колеблется в пределах экспериментальных неопределенностей. Например, (а) температура и давление остаются постоянными [129-132, 139]; (б) давление остается постоянным [133,134]; в) давление остается стабильным в пределах 1 кПа [135]; г) давление колеблется в пределах 1 кПа в течение 10 мин [136]; д) температура остается в пределах  $\pm 0,0005$  К в течение 30 мин, а давление остается в пределах  $\pm 0,01$  % [137]; и (е) давление и межфазные уровни

остаются постоянными [138]. В настоящее время равновесное состояние устанавливалось, когда и температура, и давление достигали постоянных значений, а граница раздела фаз была хорошо стабилизирована. Стабильность уровня границы фаз указывает на завершение смешения. Это означает, что  $T$  и  $P$  остаются практически постоянными, а их флуктуации находятся в пределах экспериментальной неопределенности.

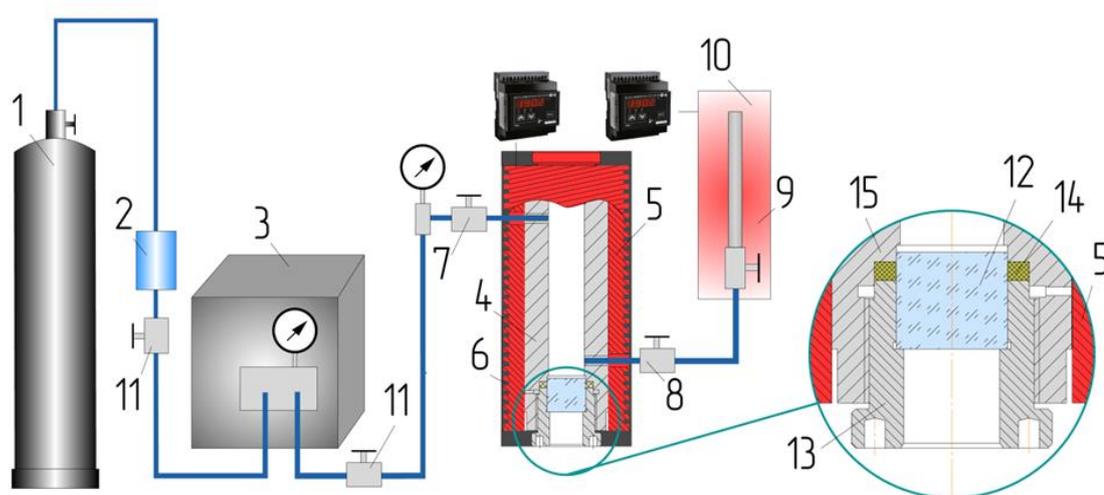


Рисунок 2.1 - Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления: 1 – баллон; 2 – фильтр-осушитель; 3–насос; 4–оптическая ячейка высокого давления; 5 – медная рубашка; 6 – термоизоляция; 7 – вентиль для отбора верхней (газовой) фазы; 8 – вентиль для отбора нижней (жидкой) фазы; 9 – пробоотборник; 10 – термостатирующая ванна; 11– вентиль, 12 - сапфировое окно; 13- крышка ячейки; 14-кольцо уплотнительное; 15-корпус ячейки

Для осуществления процесса экстракции углеводородов (парафинов) из АСПО и для исследования кинетики процесса создана экспериментальная установка, представленная в Приложении 3.

В данной работы проведено исследование коэффициента динамической вязкости на реовискозиметре ВТ-КХТИ, работающего по методу падающего

груза, в интервале изменения температур от 293 К до 473 К при атмосферном давлении.

## 2.4 Вычислительные методы и техника интерпретации расчетных данных

Квантово-химические исследования осуществлялись в операционной системе *Linux* с использованием программы «*Gaussian 09*», реализующей метод DFT, с функционалом плотности uB3LYP с базисным набором 6-311++g(df,p). Переходные состояния локализовались по стандартным методикам, реализованным в данном расчётном пакете.

Расчетные термодинамические характеристики для температуры 298.15 К для прямого и обратного направления элементарного акта, соответственно: энтальпия активации ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger_{\text{об}}$ ), активационная энергия Гиббса ( $\Delta G^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger_{\text{об}}$ ) и энтропия активации ( $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger_{\text{об}}$ ), а также энтальпия реакции ( $\Delta H$ ). Взаимный перерасчет термодинамических параметров при необходимости проводился по формуле  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Переходные состояния на рисунках было принято обозначать аббревиатурой TS. В реакционных схемах пунктирной линией ----- выделены расстояния между атомами, представляющие интерес для обсуждения, и ассоциатные связи или зарождающиеся или разрывающиеся связи в переходном состоянии. В реакционных схемах жирным шрифтом выделены символы атомов, которые формируют новые связи или между которыми рвутся старые связи.

## **ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ, УЧАСТВУЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ СКФ ЭКСТРАКЦИИ АСПО**

Асфальтосмолопарафиновые отложения — это сложные углеводородные соединения, состоящие из различных компонентов. В их состав входят асфальтены, смолы, парафины, масла, сера, металлы, соли органических кислот, комплексные соединения, коллоидно-диспергированные минералы, а также вода и механические примеси [8].

Улучшение результативности процесса экстракции [8] в контексте максимизации выхода углеводородов и очистки устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений в значительной мере обусловлено исследованием свойств фазового равновесия систем, включающих извлекаемую компоненту (парафин) и экстрагент.

Как следствие, существует насущная потребность в исследовании часто отсутствующих данных по фазовым равновесиям бинарных систем, включающих основные компоненты АСПО и потенциальные рабочие среды процесса СКФ экстракции тех же компонентов. Именно этот вопрос и явился основным предметом настоящего исследования в термодинамической части.

### **3.1. Результаты исследования состава АСПО**

Образец АСПО был взят на Оренбургском нефтяном месторождении. Некоторые свойства АСПО: содержание парафинов составляет 33,7%; асфальтенов – 3,9%; смол – 30,55%, механических примесей – 3,1 %, серы – 3,2% масс.

С учетом исследований состава (табл. 2.1) углеводородной фазы объектами исследования выбраны системы «СО<sub>2</sub> + н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-тетрадекан», «пропан/бутан - гексадекан» и «пропан/бутан - бифенил».

Таблица 3.1 - Состав углеводородной фазы АСПО

Компонент	Время (мин)	Площадь (мВ*с)	Высота (мВ)	Концентрация	Ед. измер.	Детектор
Гептан	20.425	5.993	1.682	0.40218		ПИД-1
Циклогексан, метил-	22.456	5.877	1.562	0.39438		ПИД-1
Октан	30.210	15.190	2.917	1.0194		ПИД-1
Гептан, 2,6-диметил-	33.881	6.270	1.347	0.42079		ПИД-1
Гептан, 2,6-диметил-	34.976	10.671	2.078	0.71613		ПИД-1
Гептан, 4-пропил-	39.409	8.126	1.550	0.54531		ПИД-1
нонан	43.201	26.543	4.763	1.7813		ПИД-1
Октан, 2,6-диметил-	48.288	13.672	2.374	0.91755		ПИД-1
Гептан, 3-этил-2-метил-	49.446	10.501	1.676	0.70474		ПИД-1
Декан	57.829	50.598	7.198	3.3956		ПИД-1
Декан, 4-метил-	61.487	21.726	2.916	1.458		ПИД-1
Ундекан	72.721	73.553	10.488	4.9361		ПИД-1
Бензол, 1,2,3,5-тетраметил-	78.628	24.944	3.322	1.674		ПИД-1
Додекан	87.197	59.489	8.761	3.9923		ПИД-1
Бензол, 1-этил	88.099	12.754	1.913	0.8559		ПИД-1
Ундекан, 2,6-диметил-	89.425	29.541	4.048	1.9825		ПИД-1
Циклогексан, 2-бутил-1,1,3-триметил-	91.096	18.335	2.683	1.2304		ПИД-1
Ундекан, 6,6-диметил-	97.692	34.268	4.605	2.2997		ПИД-1
Тридекан	100.967	57.027	8.395	3.8271		ПИД-1
Додекан, 2,7,10-триметил-	111.394	51.596	7.628	3.4626		ПИД-1
тетрадекан	114.005	66.106	9.927	4.4364		ПИД-1
Бензол, 1-изопентил-2,4,5-триметил-	120.687	22.906	3.305	1.5372		ПИД-1
2,6,10-триметилтридекан	122.101	67.181	7.475	4.5085		ПИД-1
пентадекан	126.312	87.741	12.119	5.8883		ПИД-1
гексадекан	137.951	74.313	10.657	4.9872		ПИД-1
Пентадекан, 2,6,10-	143.831	84.471	6.838	5.6688		ПИД-1
гептадекан	148.965	69.399	9.432	4.6574		ПИД-1
1Н-Инден, 2,3-дигидро-1,1,3-триметил-3-фенил-	149.325	46.069	6.927	3.0917		ПИД-1
Пентадекан, 2,6,10,14-тетраметил-	150.113	85.747	6.950	5.7545		ПИД-1
Октадекан	159.429	48.236	6.940	3.2371		ПИД-1
трикозан	160.820	143.975	10.940	9.6621		ПИД-1
1-(3-Метилбутил)-2,3,4-триметилбензол	164.562	17.305	2.754	1.1613		ПИД-1
нонадекан	169.397	88.256	7.045	5.9228		ПИД-1
Гептадекан, 9-гексил-	178.901	29.672	4.106	1.9913		ПИД-1
Октадекан, 3-этил-5-(2-этилбутил)-	187.990	22.044	3.105	1.4794		ПИД-1

### 3.2 Результаты исследования фазового равновесия бинарной системы CO<sub>2</sub> + н-тетрадекан

Данные по свойствам фазового равновесия смесей CO<sub>2</sub>+н-алканов с  $n > 10$  очень мало. Некоторые данные критической кривой CO<sub>2</sub>+н-тетрадекана приведены в работах [142-145]. В работе [144] приведены данные критических параметров ( $T_{кр}=343,3$  К;  $P_{кр}=16,5$  МПа) для  $x=0,944$  мольной доли CO<sub>2</sub> и в работе [145] приведены отдельные точки ( $T_{кр} = 344,3$  К;  $P_{кр} = 16,4$  МПа) для  $x=0,924$  мольной доли CO<sub>2</sub>. Как было показано в [146], с увеличением количества углерода в молекуле н-алкана форма критической линии CO<sub>2</sub>+н-алкана систематически меняется. Она смещается в сторону более высоких давлений с углеродным числом н-алкана. Хотя гомологический ряд «CO<sub>2</sub> + н-алкан» широко изучен, по-прежнему не хватает важной экспериментальной информации о парожидкостном равновесии и поведении критической кривой. В зависимости от условий ( $T$ ,  $P$ ,  $x$ ) смеси «CO<sub>2</sub>+н-тетрадекан» могут демонстрировать докритическое фазовое равновесие пар-жидкость (П-Ж), жидкость-жидкость (Ж-Ж) и жидкость-жидкость-пар (Ж-Ж-П). В литературе имеется всего восемь источников данных по равновесию фаз «пар-жидкость» [144-152] и три источника данных Ж-Ж-П [153-155] перечислены в архиве исходных данных NIST [156] для бинарной смеси «CO<sub>2</sub>+н-тетрадекан». Обзор литературы показывает, что в литературе имеется ограниченная информация о данных фазового равновесия для бинарной системы «CO<sub>2</sub>+ н-тетрадекан». Измеренные наборы данных П-Ж и П-Ж-Ж-П смеси «CO<sub>2</sub>+н-тетрадекан» охватывают диапазон температур от (279 до 373) К и давления до 16 МПа.

В рамках данной диссертационной работы получены новые данные по фазовому равновесию и о критических свойствах смеси «CO<sub>2</sub>+ н-тетрадекан». Данные охватывают диапазон температур от (313 до 353) К и давлений от (3,8 до 19,0) МПа. Эти данные расширяют диапазон давлений предыдущих исследований. Кроме того, измеренные данные фазового

равновесия использовались для проверки прогностических возможностей уравнения состояний PC-SAFT/CP-PC-SAFT/E-PPR78 [124].

### 3.2.1. Физико-химические свойства объектов исследования

Углеводород н-тетрадекан с чистотой 99,5% (CAS 629-59-4) поставлен компанией ООО «РЕАХИМ» (Москва).

Диоксид углерода с чистотой 99,0% (CAS 124-38-9) приобретен у компании Техгазсервис (Казань).

Химические вещества использовали без дополнительной очистки.

### 3.2.2. Результаты экспериментального исследования

Измеренные данные фазового равновесия «пар-жидкость» (P-T-x) бинарной смеси «CO<sub>2</sub> + н-тетрадекан» описанным выше методом для трех изотерм 313,15, 333,15 и 353,15 К представлены в таблице 3.2 и на рисунке 3.1 (в проекции P-x). Измерения проводились при давлениях до 19 МПа. Из результатов видно (таблица 3.2), что присутствие н-тетрадекана в паровой фазе пренебрежимо мало.

Таблица 3.2 – Экспериментальные данные по фазовому равновесию бинарной смеси CO<sub>2</sub>+н-тетрадекан

Р, МПа	Содержание CO <sub>2</sub> , мольн. д.	Содержание н-тетрадекана, мольн. д.
<i>T</i> =313,15 К		
Жидкая фаза		
4,30	0,4058	0,5942
5,53	0,5172	0,4828
6,89	0,6227	0,3773

Продолжение таблицы 3.2

8,40	0,7562	0,2438
9,79	0,8442	0,1558
10,45	0,8761	0,1239
10,53	0,9692	0,0308
Газовая фаза		
3,82	0,9972	0,0028
4,98	0,9975	0,0025
6,39	0,9982	0,0018
8,05	0,9979	0,0021
9,49	0,9856	0,0144
10,51	0,9702	0,0298
10,52	0,9739	0,0261
$T=333,15$ К		
Жидкая фаза		
4,70	0,3882	0,6118
6,41	0,4950	0,5050
7,78	0,5709	0,4291
9,50	0,6670	0,3330
11,02	0,7445	0,2555
12,27	0,7911	0,2089
14,05	0,8633	0,1367
15,17	0,9443	0,0557
Газовая фаза		
4,48	0,9962	0,0038
5,95	0,9967	0,0033
7,28	0,9975	0,0025
8,86	0,9981	0,0019
10,51	0,9974	0,0026

Продолжение таблицы 3.2

11,98	0,9939	0,0061
13,48	0,9858	0,0142
13,52	0,9854	0,0146
14,99	0,9616	0,0384
15,15	0,9552	0,0448
$T=353,15 \text{ К}$		
Жидкая фаза		
4,59	0,3321	0,6679
5,84	0,4007	0,5993
7,22	0,4696	0,5304
8,89	0,5484	0,4516
10,38	0,6197	0,3803
11,96	0,6823	0,3177
13,27	0,7289	0,2711
14,83	0,7788	0,2212
16,21	0,8187	0,1813
18,09	0,8890	0,1110
18,71	0,9452	0,0548
Газовая фаза		
3,91	0,9947	0,0053
5,05	0,9954	0,0046
6,45	0,9965	0,0035
8,03	0,9973	0,0027
9,67	0,9984	0,0016
11,32	0,9979	0,0021
12,86	0,9971	0,0029
14,48	0,9946	0,0054
16,22	0,9878	0,0122

Продолжение таблицы 3.2

17,79	0,9739	0,0261
18,01	0,9729	0,0271

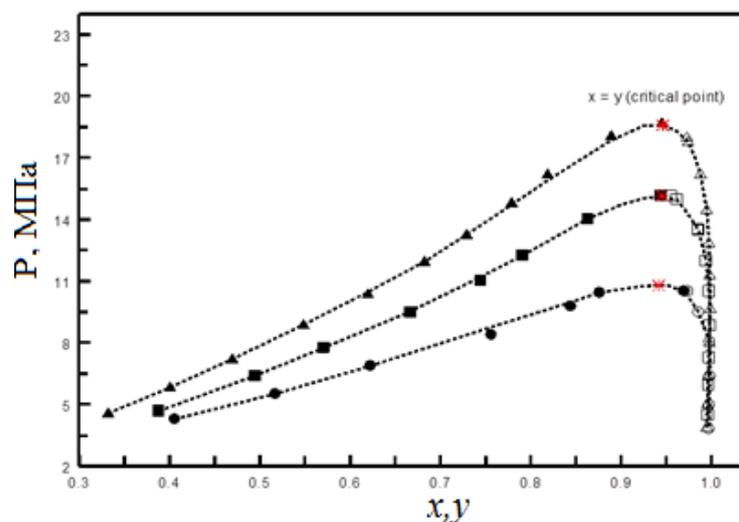


Рисунок 3.1 – Фазовая диаграмма (PТху) бинарной системы «СО<sub>2</sub> + н-тетрадекан» на изотермах: ●-313 К; ■-333 К; ▲-353 К; \* - критическая точка (x=y). Штриховые линии — интерполированные значения

Графическое сравнение изобарной концентрации жидкой фазы (фазовая диаграмма T-x) смеси «СО<sub>2</sub> + н-тетрадекан» в зависимости от температуры с литературными данными [148-151] для двух выбранных давлений (4,96 и 6,00 МПа) показано на рисунке 3.2.

Как видно из рисунка 3.2 результаты показали хорошее совпадение с литературными данными (отклонения в пределах 2-3 % для концентрации). Измеренные данные фазового равновесия «жидкость-пар» (PТху) (табл. 3.2) были использованы для оценки значений критических параметров смеси «СО<sub>2</sub> + н-тетрадекан». Рисунок 3.3 иллюстрирует графическое сравнение измеренных изобарических данных T-x с данными, представленными в литературе [145] при высоких давлениях (11,07 и 15,17) МПа. Как можно заметить, соответствие хорошее. Совпадение интерполированных значений жидких концентраций СО<sub>2</sub> составляет около 1-2 %.

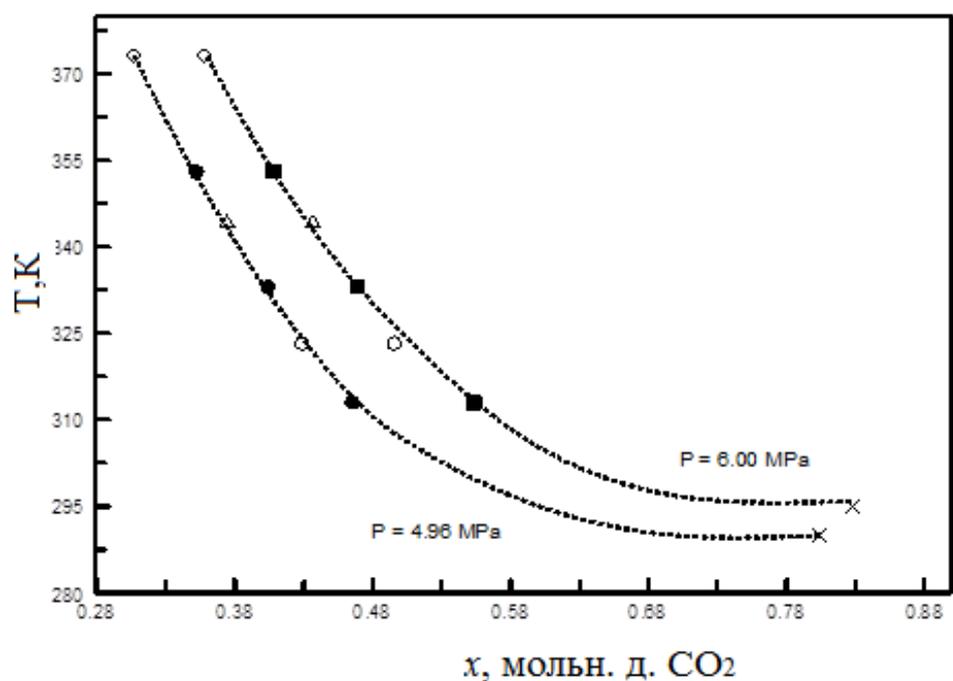


Рисунок 3.2 –  $T$ - $x$  диаграммы фазового равновесия системы « $\text{CO}_2 + \text{n-тетрадекан}$ » на двух выбранных изобарах: наст. раб.: ●-4,96 МПа; ■-6,00 МПа; ○- [149]; △- [148]; ◇- [150]; ×- [151]

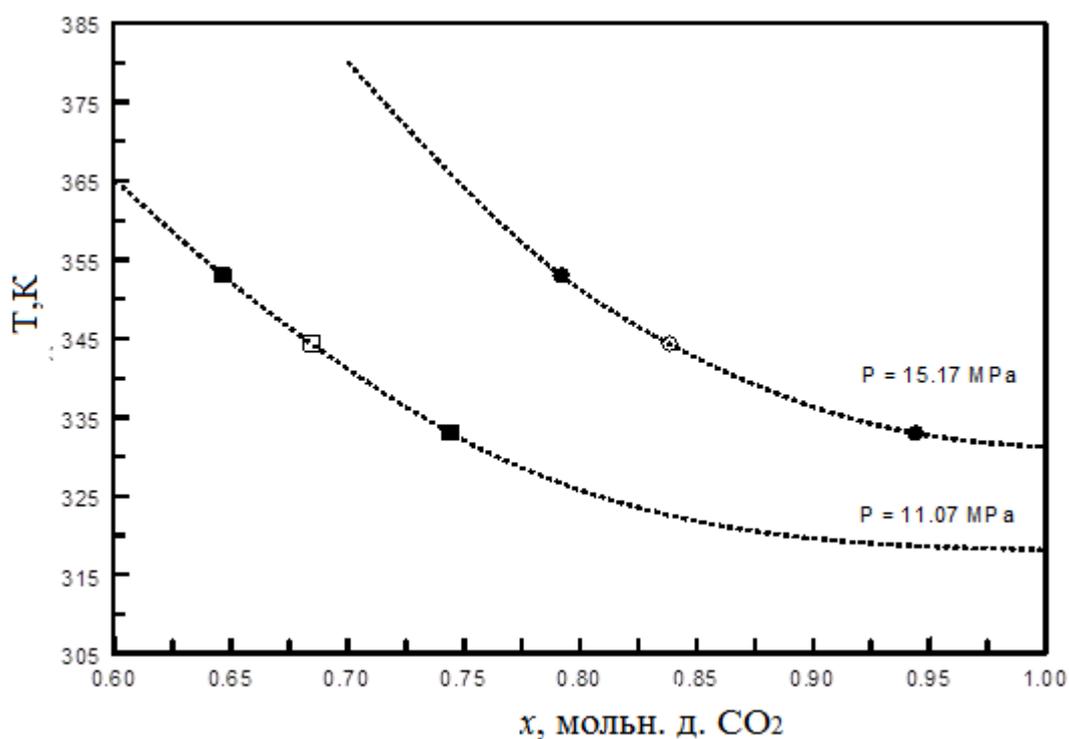


Рисунок 3.3 –  $T$ - $x$  диаграммы фазового равновесия системы « $\text{CO}_2 + \text{n-тетрадекан}$ » на двух выбранных изобарах: наст. раб.: ●-15,17 МПа; ■-11,07 МПа; ○- [145] при 15,17 К; и □- [145] при 11,07 К

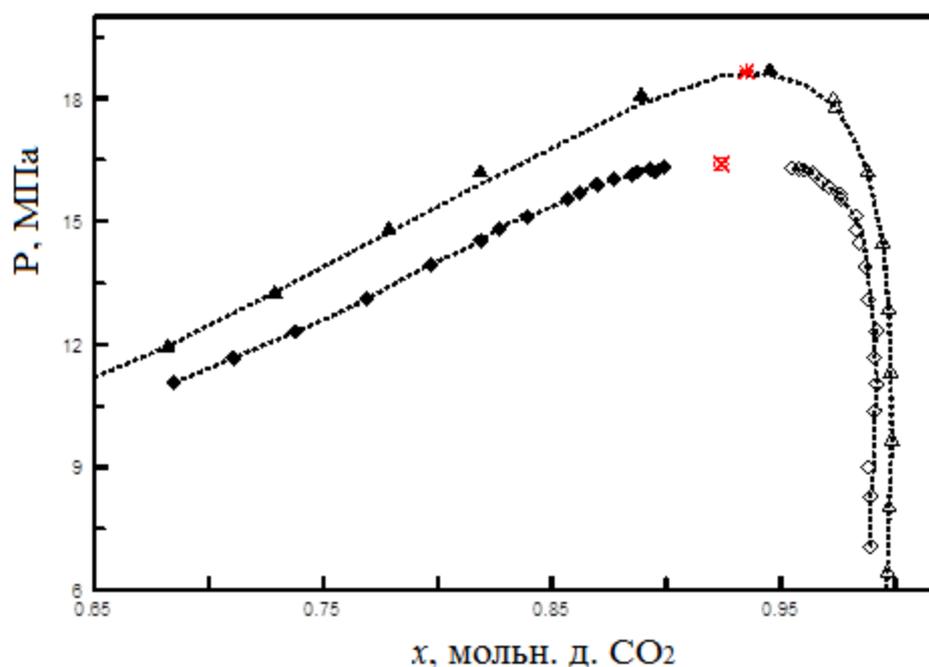


Рисунок 3.4 – Фазовая диаграмма (PТху) бинарной системы «CO<sub>2</sub> + н-тетрадекан»: ▲ - наст. раб.: (жидкая фаза); ◇ - наст. раб. (газовая фаза); [145] при 344,2 К: ◆ - жидкофазный; ◇ - газовая фаза; \* - критическая точка (наст. работа); ⊗ - критическая точка [145]. Штриховые линии — интерполированные значения

Изотермические данные P-x при температуре 353,15 К приведены на рисунке 3.4 вместе с данными, представленными в работе [145]. Этот рисунок также демонстрирует термодинамическую согласованность обоих наборов данных. В проекции P-x-y (при постоянной температуре, рис. 3.4) максимальное давление изотермической кривой VLE, где состав жидкой (x) и газовой (y) фаз одинаков, т. е. x=y, является критической точкой смеси. Другими словами, давление, при котором пересекаются как жидкостная (рис. 3.4), так и газовая ветви изотермической кривой «пар-жидкость» (P-x) (где и жидкая, и газовая фазы становятся идентичными), является критическим давлением. Выше критического давления для каждой изотермы имеем сверхкритическое состояние смеси. Полученные значения критических параметров смеси CO<sub>2</sub> + н-тетрадекан составляют ( $T_{кр}=313$  К,  $P_{кр}=10.39 \pm 0.03$  МПа,  $x=0.975 \pm 0.002$  н-тетрадекана), ( $T_{кр}=333$  К,  $P_{кр}=15.16 \pm 0.01$  МПа,

$x = 0.946 \pm 0.002$  н-тетрадекана) и ( $T_{кр}=353$  К,  $P_{кр}=18,65 \pm 0,01$  МПа,  $x = 0.925 \pm 0.002$  н-тетрадекана). Концентрационная зависимость критических параметров ( $P_{кр}$  и  $T_{кр}$ ) для смеси  $CO_2$  + н-тетрадекан показана на рисунке 3.5 тоже в сравнении с литературными данными [144, 145].

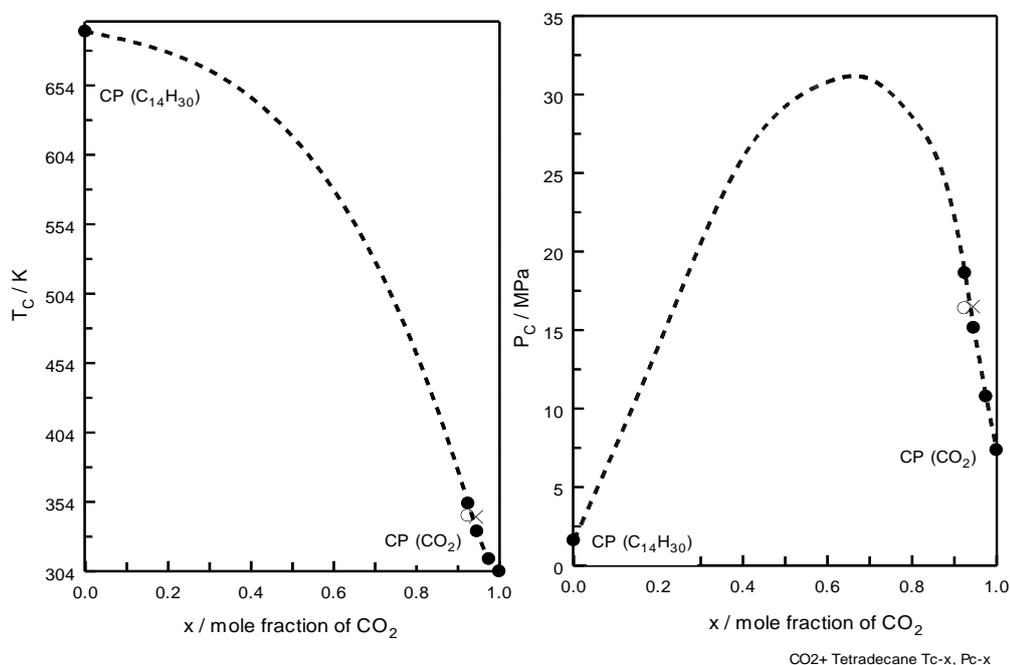


Рисунок 3.5 –  $T_{кр}$ - $x$  (слева) и  $P_{кр}$ - $x$  (справа) проекции критических кривых бинарной системы « $CO_2$ +н-тетрадекан»: ●- настоящая работа, ○- [145]; ×- Поллак и др. [144]; Пунктирная линия — критическая кривая (интерполированные значения)

На рисунке 3.6 показаны проекции критической кривой бинарной смеси  $CO_2$ +н-тетрадекан вместе с соответствующими кривыми жидкость-пар для чистых компонентов, рассчитанными на основе уравнения состояния [157] для  $CO_2$  и корреляции давления паров для н -тетрадекана [158]. Рисунок 4.6 включает также данные для смеси, представленные другими авторами [142, 144, 145]. Как видно, представленные данные о критических точках хорошо согласуются с настоящими результатами. Также на рисунке 3.6 представлена  $P$ - $T$ -зависимость чистого  $CO_2$  вдоль критической изохоры  $\rho_{кр}=467,6$  кг·м<sup>-3</sup>, рассчитанная по уравнению состояния [157] как

продолжение кривой давления пара в однофазной области. Наклон кривой давления паров чистого  $\text{CO}_2$  в критической точке, рассчитанный по уравнению состояния [157], составляет  $\left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{CXC}^C = 0,1712 \text{ МПа}\cdot\text{К}^{-1}$ . Начальные наклоны критических кривых для  $\text{CO}_2$ +н-тетрадекан, рассчитанные на основе настоящих и литературных данных, равны  $\left(\frac{dP_c}{dT_c}\right)_{CRL}^C = 0,2610 \text{ МПа}\cdot\text{К}^{-1}$  и  $\left(\frac{\partial T_c}{\partial x}\right)_{CRL}^C = -652,3 \text{ К}$ . Тогда,  $\left(\frac{dP_c}{dT_c}\right)_{CRL}^C > \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{CXC}^C$  и  $\left(\frac{\partial T_c}{\partial x}\right)_{CRL}^C < 0$  отрицательно, то параметр Кричевского для  $\text{CO}_2$ +н-тетрадекан отрицателен,  $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{VcTc}^C = -58,58 \text{ МПа}$ . Это прекрасно согласуется со значением, приведенными в работе [159].

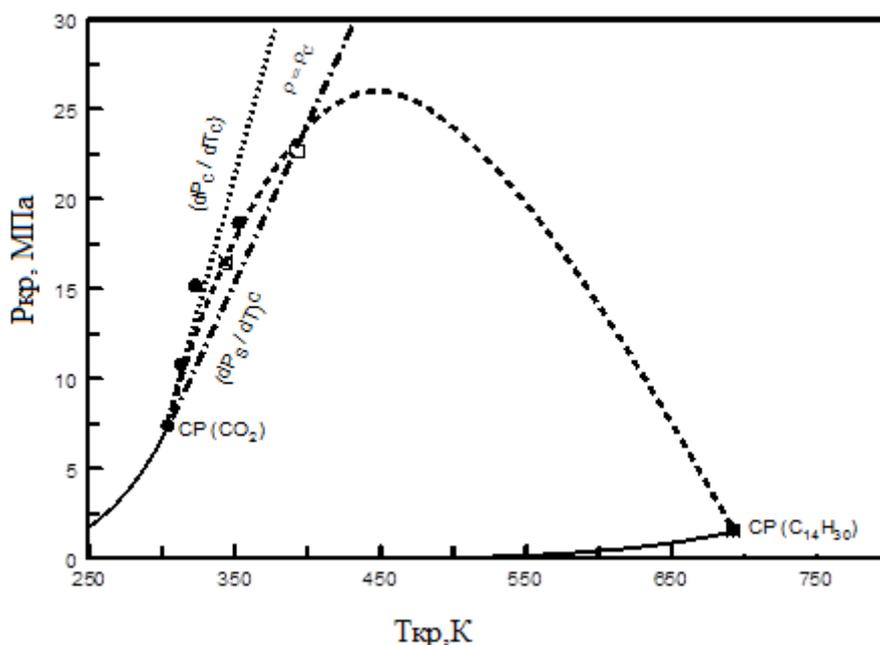


Рисунок 3.6 - P-T диаграмма системы « $\text{CO}_2$ +н-тетрадекан»: ●-наст. работа; ○- [145]; □- [142]; ×- [144]. Сплошные кривые чистого вещества  $\text{CO}_2$  рассчитаны REFPROP [157]; для н-тетрадекана из корреляционного уравнения [158]

На рисунке 3.7 показана P-T-проекция кривой жидкость-жидкость-пар [59] смеси и кривая парожидкостного равновесия чистого  $\text{CO}_2$  [157]. Как можно заметить, кривая жидкость-жидкость-пар (L-L-V) смеси очень близка

к кривой чистого  $\text{CO}_2$  (разница в пределах 0,1-0,3 МПа), так как при низких температурах (ниже  $T_{\text{кр}} = 304,13 \text{ K}$ ) давление пара чистого н-тетрадекана составляет около  $3 \times 10^{-6} \text{ МПа}$ , т. е. вклад давления паров чистого н-тетрадекана может быть пренебрежимо мал из-за низкой летучести.

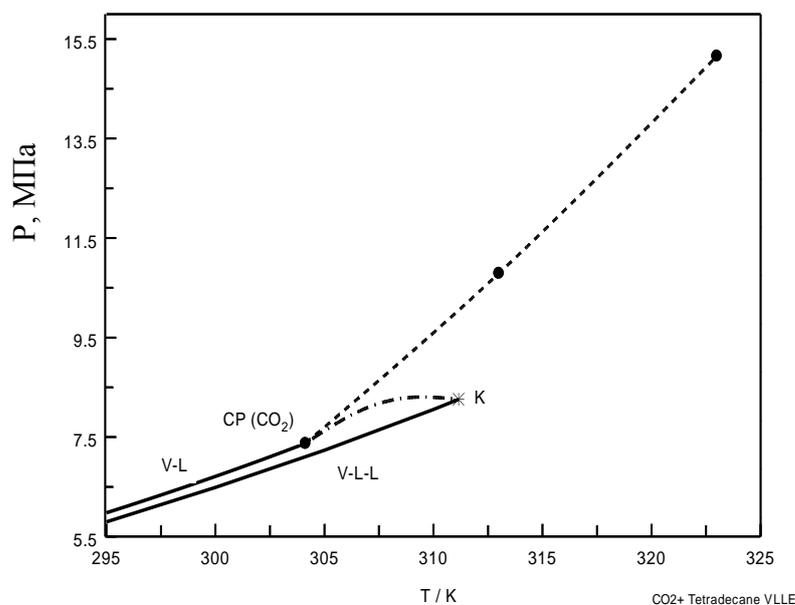


Рисунок 3.7 - P-T диаграмма системы « $\text{CO}_2$ +н-тетрадекан» вблизи критической точки чистого  $\text{CO}_2$ . Сплошные кривые — кривая давления насыщенных паров (V-L) чистого  $\text{CO}_2$  [157] и смеси. Пунктирная линия — критическая кривая смеси (данная работа). К – это точка, в которой одна из жидких фаз L и паровая фаза становятся критической (L - L=V) в присутствии второй жидкой фазы L

### 3.2.3 Описание результатов измерения фазового равновесия системы $\text{CO}_2$ +н-тетрадекан с использованием уравнений состояния

Для описания результатов измерения фазового равновесия системы  $\text{CO}_2$ +н-тетрадекан использованы три уравнения состояния: на основе статистической теории ассоциирующего флюида SAFT: PC-SAFT (Perturbed

Chain-SAFT) и CP-PC-SAFT (Critical Point-based PC-SAFT), Пенга и Робинсона E-PPR78 (Enhanced-Predictive-Peng-Robinson-78).

Уравнение состояния PC-SAFT.

Для инертных жидкостей и несвязанных смесей флюидов это уравнение состояния имеет вклад идеального газа (id), вклад жесткой цепи (hc) и взаимодействия дисперсионных сил притяжения (disp), которые могут быть выражены как сумма различных части энергии Гельмгольца (A). PC-SAFT EoS [1] задается уравнением. (3.1):

$$A = A^{id} + A^{hc} + A^{disp} \quad (3.1)$$

где  $A^{id}$  можно получить как уравнение (3.2):

$$A^{id} = RT \left[ \ln(\rho RT) + \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} \ln \left( \frac{\rho_i}{\rho} \right) \right] \quad (3.2)$$

В уравнении (3.2),  $n_c$  — количество компонентов,  $T$  — абсолютная температура,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $\rho$  — молярная плотность смеси,  $\rho_i$  — молярная плотность компонента  $i$  в смеси. Вклад энергии Гельмгольца в жесткую цепь определяется уравнением (3.3):

$$A^{hc} = RT \left[ \bar{m} A^{hs} - \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} (m_i - 1) \ln(g_{ii}^{hs}) \right] \quad (3.3)$$

где  $\bar{m}$  — средняя длина цепи,  $m_i$  — эффективное число сегментов,  $A^{hs}$  — вклад твердой сферы в энергию Гельмгольца, а  $g_{ii}^{hs}$  — радиальная функция распределения твердой сферы. С другой стороны,  $\bar{m}$  и  $g_{ii}^{hs}$  можно рассчитать с помощью уравнений (3.4) и (3.5) соответственно:

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} m_i \quad (3.4)$$

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \frac{d_i}{2} \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \frac{d_i^2}{4} \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (3.5)$$

где  $d_i$ , диаметр сегмента, зависящий от температуры, определяется

формулой:

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0.12 \exp\left(\frac{-3\varepsilon_i/k_B}{T}\right) \right] \quad (3.6)$$

где  $\sigma_i$  и  $k_B$  — диаметр сегмента и постоянная Больцмана соответственно.

Кроме того,  $\zeta_n$  определяется уравнением (3.7):

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} N_A \rho \sum_{i=1}^{n_c} \frac{\rho_i}{\rho} m_i d_i^n, \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (3.7)$$

где  $N_A$  — постоянная Авогадро.

Энергия Гельмгольца твердых сфер может быть получена из уравнения (3.8):

$$A^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (3.8)$$

Дисперсионный вклад энергии Гельмгольца выражается уравнением (3.9):

$$A^{disp} = -RT(\pi N_A \rho) \left[ 2I_1 \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} + \bar{m} C_1 I_2 \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \right] \quad (3.9)$$

где  $I_1$  и  $I_2$ , интегралы теории возмущений, которые могут быть получены уравнениями (3.10) и (3.11) соответственно:

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i \zeta_3^i \quad (3.10)$$

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i \zeta_3^i \quad (3.11)$$

где  $a_i$  и  $b_i$  определяются уравнениями (3.12) и (3.13) соответственно:

$$a_i = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{(\bar{m}-1)(\bar{m}-2)}{\bar{m}} a_{2i} \quad (3.12)$$

$$b_i = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{(\bar{m}-1)(\bar{m}-2)}{\bar{m}} b_{2i} \quad (3.13)$$

где  $a_{ki}$  и  $b_{ki}$  для  $k = 0, 1, 2$  и  $i = 0, \dots, 6$  — универсальные константы,

опубликованные в литературе [171].

Термины  $\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}$ ,  $\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}$ , и параметры  $C_1$  определяются уравнениями. (3.14), (3.15) и (3.16) соответственно:

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \frac{\rho_i \rho_j}{\rho} m_i m_j \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \sigma_{ij}^3 \quad (3.14)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} \frac{\rho_i \rho_j}{\rho} m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (3.15)$$

$$C_1 = \left[ 1 + \bar{m} \frac{8\zeta_3 - 2\zeta_3^2}{(1-\zeta_3)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\zeta_3 - 27\zeta_3^2 + 12\zeta_3^3 - 2\zeta_3^4}{[(1-\zeta_3)(2-\zeta_3)]^2} \right]^{-1} \quad (3.16)$$

PC-SAFT требует трех подгоночных параметров для чистых жидкостей, т. е. количества сегментов ( $m$ ), диаметра сегмента ( $\sigma$ ) и глубины парной потенциальной энергии ( $\varepsilon/k_B$ ). Для смесей требуются правила смешивания для  $\sigma_{ij}$  и  $\varepsilon_{ij}$ .

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (3.17)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.18)$$

где  $k_{ij}$  — параметр бинарного взаимодействия, который может быть получен путем настройки парожидкостных равновесий.

Одним из удачных вариантов уравнения состояния PC-SAFT можно считать CP-PC-SAFT. Это УС обеспечивает более высокую точность описания бинарных системах в широком диапазоне условий, включая однофазные и двухфазные состояния, а также околоскритическую область.

$$A^{HS} = mRT \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^{3/2} (1 - \eta/\theta^3)^{1/2}} \quad (3.19)$$

где  $m$  — число сегментов,  $\sigma$  — диаметр сегмента,  $\varepsilon/k$  — энергетический параметр сегмента, деленный на постоянную Больцмана.

На этапе исследований реализованы следующие правила смешивания:

$$A^{\text{HS}} = RT \frac{m}{\zeta_0} \left( \frac{3\zeta_1\zeta_2}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln[1-\zeta_3] \right) \sqrt{\frac{d^3(\zeta_3-1)}{\zeta_3\sigma^3-d^3}} \quad (3.20)$$

$$\zeta_k = \frac{\pi N_{\text{av}}}{6\nu} \sum_i x_i m_i d_i^k$$

$$A^{\text{chain}} = RT \sum_{i,j} x_i x_j (1-m_{ij}) \ln[g_{ij}(d_{ij})^{\text{hs}}]$$

$$g_{ij}(d_{ij})^{\text{hs}} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \frac{3d_{ii}d_{jj}\zeta_2}{(d_{ii}+d_{jj})(1-\zeta_3)^2} + 2 \left( \frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii}+d_{jj}} \right)^2 \frac{\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3}$$

В модели CP-PC-SAFT предложены более гибкие дополнительные правила смешения по сравнению с PC-SAFT:

$$\varepsilon/k = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_{ii} m_{jj} \sigma_{ij}^3 (\varepsilon/k)_{ij}}{\sigma^3 (\sum_i x_i m_{ii})^2}$$

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_{ii} m_{jj} \sigma_{ij}^3}{(\sum_i x_i m_{ii})^2}}$$

$$m = \sum_i x_i m_i$$

$$(\varepsilon/k)_{ij} = (1-k_{ij}) \sqrt{(\varepsilon/k)_{ii} (\varepsilon/k)_{jj}}$$

$$m_{ij} = (1-l_{ij}) \frac{m_{ii} + m_{jj}}{2}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$$

Уравнение состояния Пенга-Робинсона (E-PPR78):

$$P = \frac{RT}{1-b\rho} - \frac{a\rho^2}{[1+(1+\sqrt{2})b\rho][1+(1-\sqrt{2})b\rho]} \quad (3.21)$$

где, параметры а и b для чистых компонентов определяются:

$$a_i = 0,457235529 \frac{(R T_{\text{кр},i})^2}{P_{\text{кр},i}} \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{\text{кр},i}}} \right) \right]^2;$$

$$b_i = 0,0777960739 \frac{RT_{кр,i}}{P_{кр,i}}$$

где  $T_{кр}$  — критическая температура чистой жидкости,  $P_{кр}$  — критическое давление, где  $m_i$  — параметр, который является функцией фактора ацентричности ( $\omega_i$ ) и определяется уравнением:

$$m_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (3.22)$$

Правила смешивания определяется по формуле:

$$a = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad ; \quad b = \sum_{i=1}^{n_c} z_i b_i \quad (3.23)$$

где  $z_i$  — мольная доля:  $z_i = x_i$  или  $z_i = y_i$ ,  $k_{ij}$  параметр бинарного взаимодействия.

Для данной модели разработана программа ЭВМ для расчета растворимости вещества в сверхкритических флюидах (Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2023680662 от 4.10.2023)

Для повышения предсказательной способности этих моделей при оценке фазовых равновесий систем «CO<sub>2</sub> + n-алканы» было предложено принять универсальные значения бинарного параметра, а именно  $k_{12} = 0,12$  для PC-SAFT и  $k_{12} = 0,09$  в случай CP-PC-SAFT. Эти значения использовались и в настоящем исследовании.

На рисунке 3.8 представлены результаты описания. Как видно из рисунка 4.8 (а) модель CP-PC-SAFT точно описывает экспериментальные данные до ~ 7 МПа и завышает данные при более высоких давлениях. Также можно видеть (рис. 3.8 б), что модель PC-SAFT существенно занижает значения давления насыщения и переоценивает значения, близкие к критической точке.

Очевидно, что общая точность E-PPR78 в прогнозировании настоящих данных фазового равновесия должна быть признана более высокой (рис. 3.8 в). В отличие от обеих рассмотренных версий SAFT, эта существенно более простая модель способна одновременно и достаточно точно прогнозировать как докритические, так и критические данные.

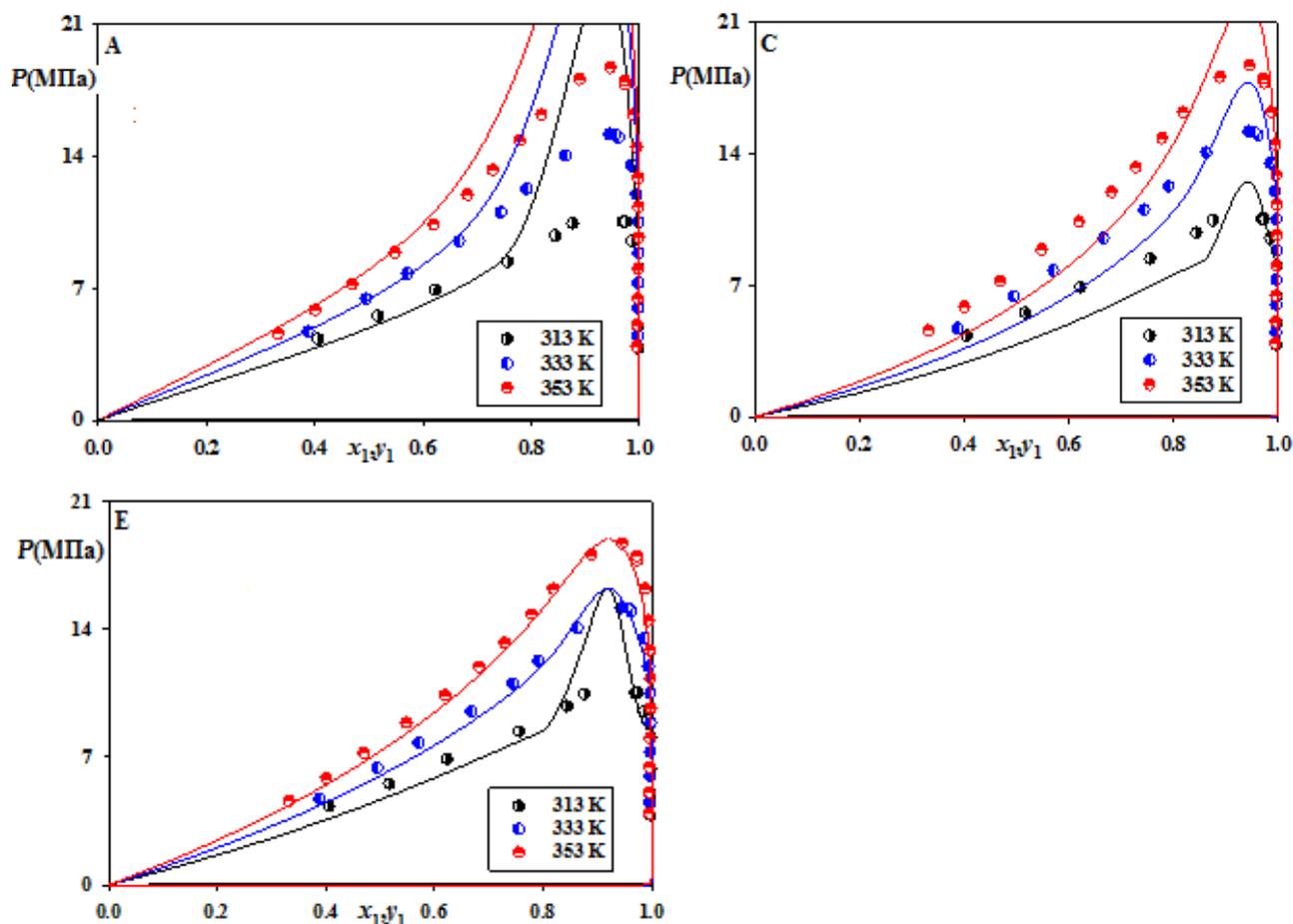


Рисунок 3.8 – Математическое описание результатов экспериментального исследования фазового равновесия «CO<sub>2</sub>+н-тетрадекан». Символы — экспериментальные данные. Сплошные кривые — прогнозы CP-PC-SAFT с  $k_{12} = 0,09$ , PC-SAFT с  $k_{12} = 0,12$  и E-PPR78

### 3.3 Результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы «пропан/бутан - н-тетрадекан»

Данные по фазовому равновесию для н-тетрадекана в бинарном

растворителе СК пропан/бутан отсутствуют. Только три источника данных по фазовому равновесию [162-164] перечислены в архиве исходных данных NIST [156] для бинарных подсистем «пропан+н-тетрадекан» и «н-бутан+н-тетрадекан». В работе [13] изучалось влияние концевых функциональных групп на фазовые равновесия длинноцепочечных молекул (н-тетрадекан) в сверхкритическом пропане при температурах от 378 до 408 К и давлениях от (2,97 до 6,48) МПа. В работе [163] сообщается о растворимости пропана и бутана в смесях н-алканов в интервале температур от (298 до 323) К. Экспериментальные и теоретические исследования при высоких давлениях (до 4,4 МПа и 323-453 К) для бинарных подсистем четверной системы «N<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> + C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>» приведены в работе [164].

В настоящей работе исследована растворимость н-тетрадекана в сверхкритической смеси растворителей (0,433 пропан/0,567 н-бутан, мольная доля) при трех выбранных изотермах 413,15 К, 433,15 К и 453,15 К в диапазоне давлений от (0,9 до 6,6) МПа. Изменяя концентрации пропана или н-бутана в бинарной смеси пропан/н-бутан, можно изменять критические параметры растворителя СК без изменения качества растворителя.

### 3.3.1. Физико-химические свойства объектов исследования

Углеводород н-тетрадекан с чистотой 99,5% (CAS 629-59-4) поставлен компанией ООО «РЕАХИМ» (Москва).

Смесь с фиксированным составом 0,367 пропан/0,633 н-бутан (масс. д.) приобретена у ООО «УралОргСинтез». Эта смесь является доступным и дешевым растворителем с низкими критическими параметрами ( $T_{кр} = 408,79$  К и  $P_{кр} = 4,128$  МПа [165]).

Чистый пропан (чистота 0,9980 масс. доли) и н-бутан (чистота 0,9975 масс. доли) были приобретены в ООО «МОНИТОРИНГ» (г. Москва).

### 3.3.2. Результаты экспериментального исследования фазового равновесия

Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость-пар (VLE в проекции  $P-T-x$ ) для системы н-тетрадекан + (0,367 пропан/0,633 н-бутан) приведены в таблице 3.3 и показаны на рисунке 3.9 в проекции. Как можно отметить, присутствие н-тетрадекана в паровой фазе пренебрежимо мало при давлениях от (2 до 5) МПа для каждой измеренной изотермы. Концентрация н-тетрадекана в паровой фазе резко возрастает при приближении к критическому давлению смеси. На рисунке 3.9 показаны критические кривые бинарных подсистем (пропан + н-бутан, пропан + н-тетрадекан и н-бутан + н-тетрадекан) вместе с кривыми давления паров, рассчитанными по эталонному (REFPROP [34]) УС для чистого пропана и н-бутана и из корреляции давления пара для н-тетрадекана [35].

Таблица 3.3 - Экспериментальные данные по фазовому равновесию для системы «пропан/бутан - н-тетрадекан»

Р, МПа	Содержание н-тетрадекана, мольн. д.	Содержание пропана, мольн. д.	Содержание бутана, мольн. д.
Т=413,15 К			
Жидкая фаза			
1,00	0,772	0,099	0,129
1,12	0,675	0,141	0,184
1,57	0,579	0,182	0,239
1,69	0,557	0,192	0,251
2,52	0,422	0,250	0,328
3,08	0,288	0,308	0,404

Продолжение таблицы 3.3

3,38	0,215	0,340	0,445
3,89	0,138	0,373	0,489
4,53	0,083	0,397	0,520
4,85	0,048	0,412	0,540
Газовая фаза			
1,11	0,045	0,413	0,541
1,93	0,007	0,430	0,563
2,23	0,005	0,431	0,564
3,03	0,005	0,431	0,564
3,37	0,004	0,431	0,565
4,25	0,005	0,431	0,564
4,82	0,009	0,429	0,562
T=433,15 К			
Жидкая фаза			
0,88	0,868	0,057	0,075
1,26	0,774	0,098	0,128
1,63	0,700	0,130	0,170
2,30	0,556	0,192	0,252
3,05	0,423	0,250	0,327
3,77	0,308	0,300	0,392
4,35	0,232	0,333	0,435
5,30	0,127	0,378	0,495
5,78	0,078	0,399	0,523
Газовая фаза			
1,05	0,051	0,411	0,538
1,75	0,019	0,425	0,556
2,57	0,009	0,429	0,562
3,39	0,007	0,430	0,563

Продолжение таблицы 3.3

4,24	0,008	0,430	0,562
5,25	0,013	0,427	0,560
5,90	0,064	0,405	0,531
T=453,15 К			
Жидкая фаза			
1,09	0,862	0,060	0,078
1,40	0,802	0,086	0,112
2,00	0,696	0,132	0,172
2,64	0,598	0,174	0,228
3,12	0,512	0,211	0,277
3,72	0,430	0,247	0,323
4,82	0,298	0,304	0,398
5,51	0,193	0,349	0,458
6,38	0,127	0,378	0,495
Газовая фаза			
1,20	0,030	0,420	0,550
1,99	0,017	0,426	0,557
2,45	0,012	0,427	0,559
3,65	0,011	0,428	0,561
4,54	0,014	0,427	0,559
5,08	0,014	0,427	0,559
5,72	0,035	0,418	0,547
6,59	0,051	0,411	0,538

Как видно из рисунка 3.9, начальный наклон критической кривой положительный. Это означает, что полное растворение н-тетрадекана в растворителе пропан/н-бутан увеличивается с повышением температуры.

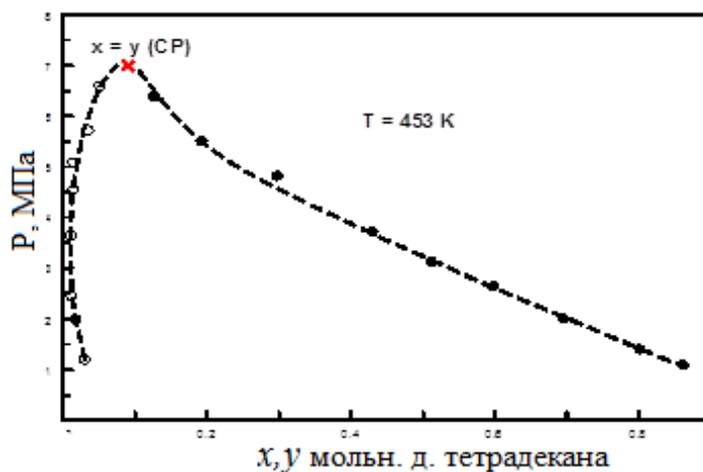
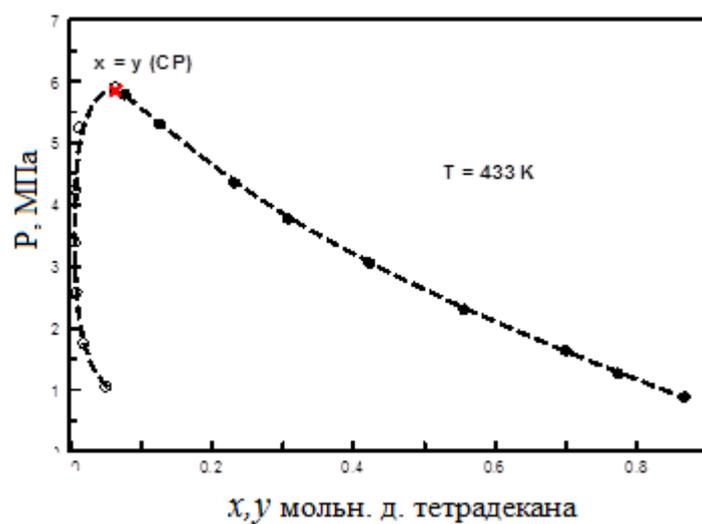
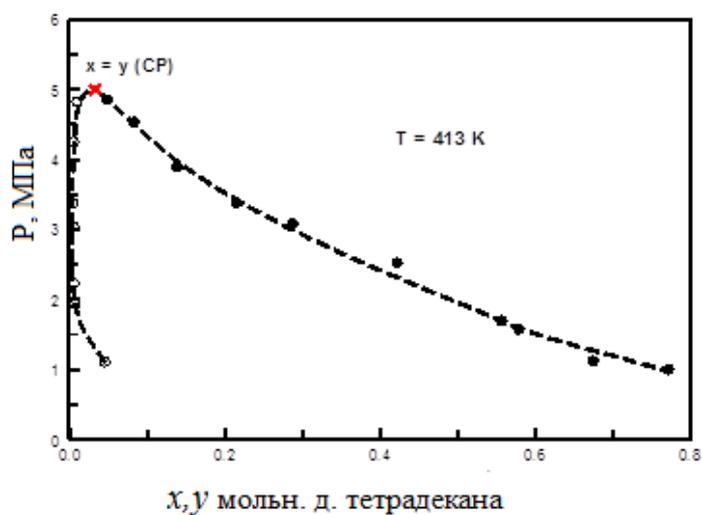


Рисунок 3.9 – Диаграмма фазового равновесия «жидкость – пар» системы «н-тетрадекан + (0,367 пропан/0,633 н-бутан)» при трех постоянных температурах: × - критическая точка смеси, в которой концентрации жидкой (x) и паровой (y) фаз  $x=y$ ; ○ — состав паровой фазы (y); ●—состав жидкой фазы (x)

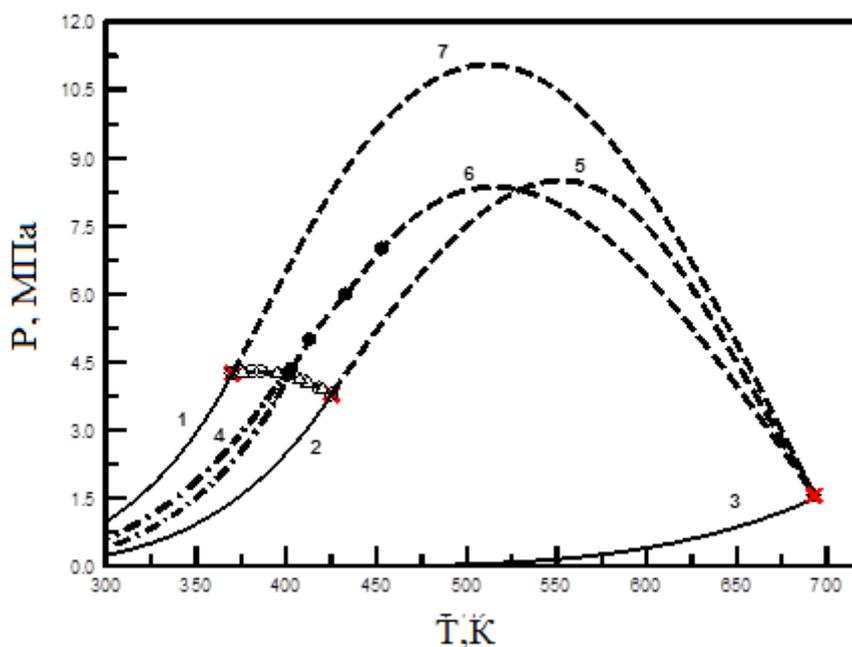


Рисунок - 3.10 - Критические кривые тройной системы н-тетрадекан + (0,367пропан/0,633н-бутан) и бинарных подсистем в проекции P-T. Сплошные линии – давление паров чистого пропана (1) и н-бутана (2), рассчитанное по REFPROP [157], и н-тетрадекана (3), рассчитанное по корреляции [158]. × – критические точки чистых компонентов; ● – критические точки смеси н-тетрадекан+пропан/н-бутан (настоящая работа); Штрихпунктирная кривая (4) – кривая равновесия бинарной системы 0,367 пропан/0,633 н-бутан. Штриховые линии — критические кривые бинарных подсистем пропан +н-тетрадекан (7) и н-бутан +н-тетрадекан (5)

Тип фазового поведения, согласно классификации ван Кониненбурга и Скотта [52], зависит от формы критических линий. На рисунке 3.11 показаны критические линии системы «н-тетрадекан-пропан/н-бутан» на основании имеющихся экспериментальных данных. Проекция критической линии постепенно увеличивается с увеличением концентрации н-тетрадекана и связывает критические точки чистого н-тетрадекана ( $T_{кр}=693,0\text{К}$ ) и критическую температуру бинарной смеси 0,367 пропан/0,633 н-бутан ( $T_{кр}=408,79\text{ К}$ ). Критическая кривая смеси «н-тетрадекан-пропан/н-бутан» в проекции также соединяет критическое давление чистого н-тетрадекана ( $P_{кр}$

=1,57 МПа) и критическое давление бинарной смеси 0,367пропан/0,633н-бутан ( $P_{кр} = 4,128$  МПа). Экспериментальные данные о критическом давлении подтверждают, что критическая кривая «н-тетрадекана +0,367 пропан/0,633 н-бутан» проходит через максимум (рис. 3.11).

Фазовая диаграмма P-T и критические кривые систем «н-тетрадекан+CO<sub>2</sub>», «н-тетрадекан+пропан/н-бутан» и «CO<sub>2</sub>+пропан+н-бутан» (рассчитаны по [157]) в P-T проекциях показаны на рисунке 3.12. Из рисунка видно, что критическая кривая и данные фазовой диаграммы P-T для системы «н-тетрадекан + пропан/н-бутан» хорошо согласуются с результатами моделирования для многокомпонентной системы [157].

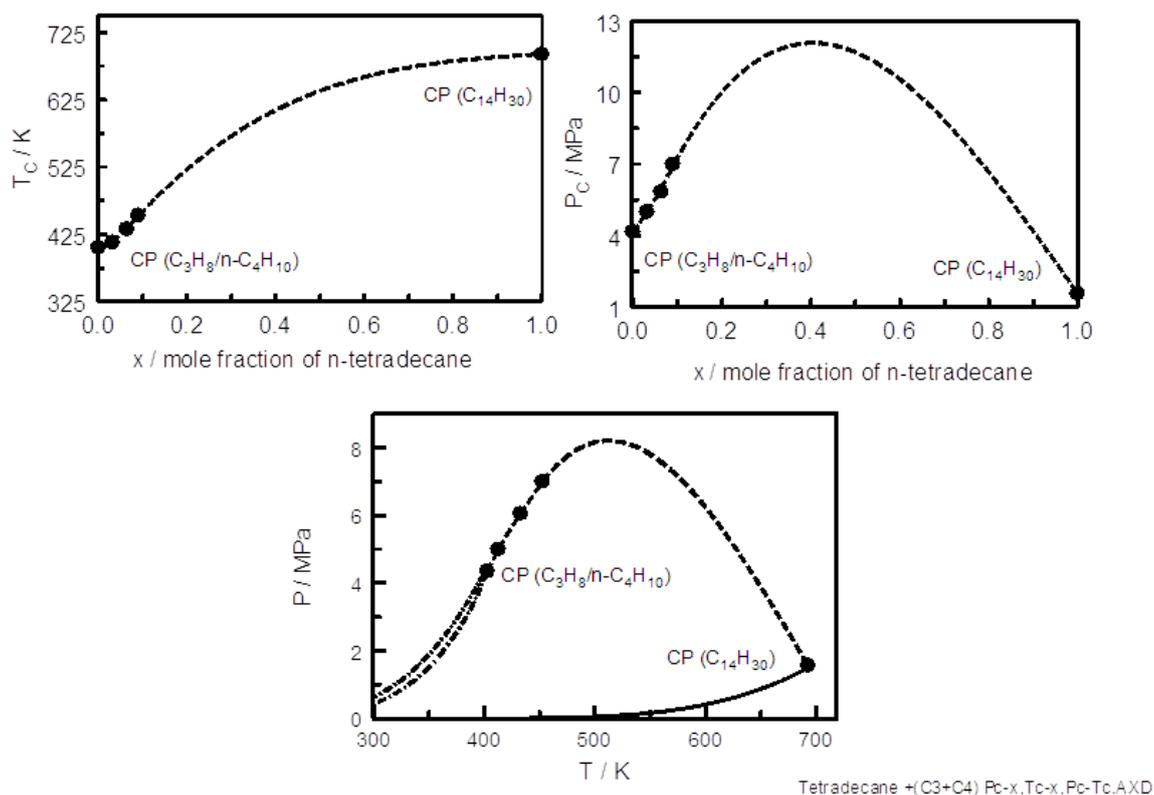


Рисунок 3.11 - Критические кривые системы «н-тетрадекан+пропан/н-бутан» в проекциях (T-x, P-x и P-T). Сплошная кривая — давление паров чистого н-тетрадекана [158]. Штрихпунктирная кривая – кривая фазового равновесия P-T смеси (0,367 пропан/0,633 н-бутан). Штриховые линии — критические кривые смеси н-тетрадекан+пропан/н-бутан

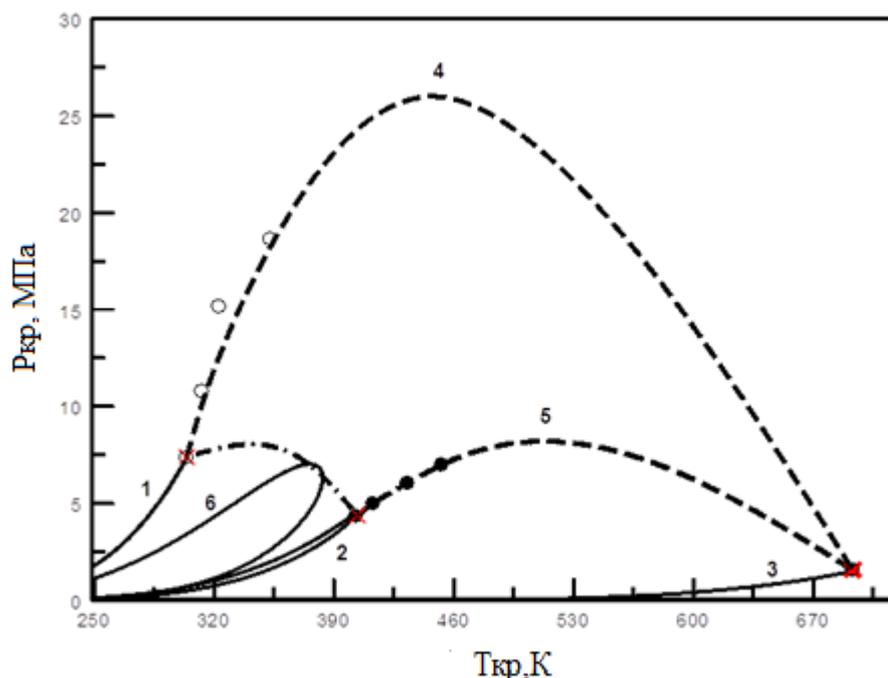


Рисунок 3.12 - P-T диаграмма и критические кривые бинарной системы «н-тетрадекан+CO<sub>2</sub>», тройных н-тетрадекан+пропан/н-бутан и CO<sub>2</sub>+пропан+н-бутан в проекциях P-T проекции: 1 – давление паров чистого CO<sub>2</sub> [157], 2 – кривая равновесия пар-жидкость для смеси 0,367 пропан/0,633 н-бутан; 3 – давление паров чистого н-тетрадекана [158]. 4- и 5- критические кривые смесей н-тетрадекан+CO<sub>2</sub> и н-тетрадекан+пропан/н-бутан; 6 — кривая равновесия тройной смеси CO<sub>2</sub>+пропан+н-бутан (модель [157], REFPROP); •- наст. работа (эксперимент); ○- [124] (эксперимент)

Таким образом, можно определить критические параметры для системы (н-тетрадекан+0,433 пропан/0,567 н-бутан). Для экспериментально полученных изотерм эти параметры следующие:

- 1)  $x = 0,032$ ,  $P_{кр} = 5,021$  МПа, и  $T_{кр} = 413,15$  К;
- 2)  $x = 0,064$ ,  $P_{кр} = 5,852$  МПа, и  $T_{кр} = 433,15$  К;
- 3)  $x = 0,090$ ,  $P_{кр} = 7,010$  МПа, и  $T_{кр} = 453,15$  К

### **3.4 Результаты исследования фазового равновесия системы «пропан/бутан - бифенил»**

Поиск литературы показал, что в литературе отсутствуют опубликованные экспериментальные данные по фазовому равновесию для тройной смеси «пропан/н-бутан + бифенил».

В этом разделе представлены результаты исследования фазового равновесия бифенила в сверхкритической смеси растворителей (0,527 пропан / 0,473 н-бутан) на трех выбранных изотермах (403, 423 и 443) К при давлениях до 6,65 МПа.

#### **3.4.1 Физико-химические свойства объектов исследования**

Чистый пропан (CAS № 74–98-6) (чистота 0,9980 масс. доли) и н-бутан (CAS № 106-97-8) (чистота 0,9975 масс. доли) были приобретены в ООО «МОНИТОРИНГ» (г. Москва).

Бифенил (CAS № 92–52-4), использованный в работе, предоставлен ООО «ВЕКТОР» (г. Казань). Чистота бифенила составила 0,983 массовой доли.

ООО «УралОргСинтез» предоставил готовый к использованию смешанный растворитель пропан + н-бутан фиксированного состава 0,527 мольных долей пропана и 0,473 мольных долей н-бутана.

#### **3.4.2 Результаты экспериментального исследования**

Результаты экспериментального исследования фазового равновесия смеси (0,527 пропан/0,473 бутан) + бифенил приведены в таблице 3.4 и на рисунке 3.13 (в проекции  $P_x$  - $y$ ) для трех выбранных изотерм (403, 423 и 443) К [166]. Исследования проводились при давлениях до 6,65 МПа.

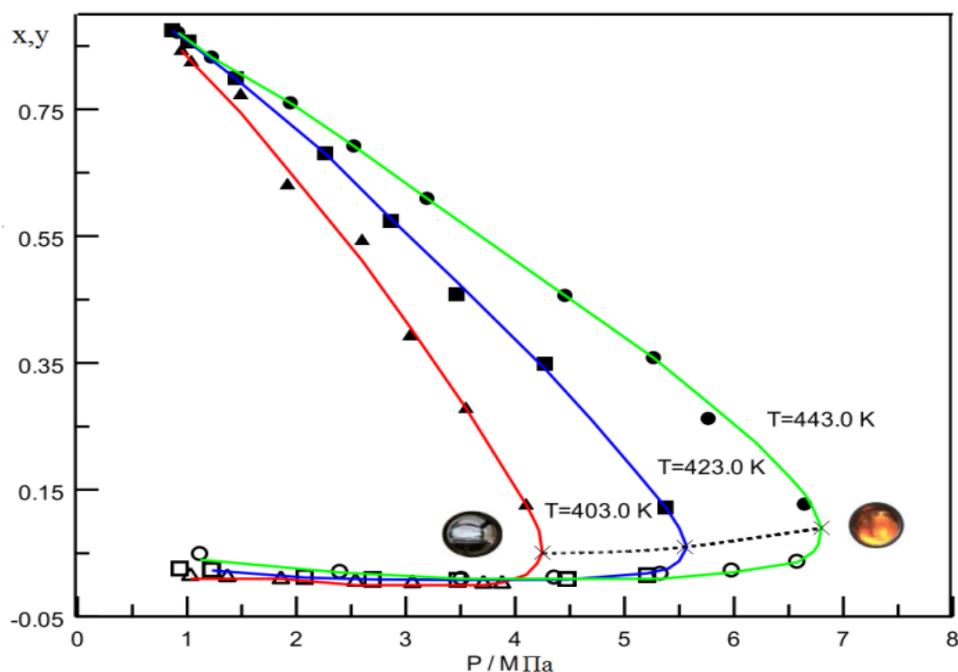


Рисунок 3.13 - Фазовая диаграмма (PТxy) системы «бифенил - 0,527 пропан/0,473 н-бутан» при трех выбранных постоянных температурах (403, 423 и 443) К. Штриховая кривая - критические точки смеси. На фотографиях показана интенсивность критической опалесценции в до- и сверхкритической областях

Таблица 3.4 - Экспериментальные данные по фазовому равновесию тройной смеси пропан + н-бутан + бифенил при (403, 423 и 443) К

Р, МПа	Дифенил, мольн. доля	Пропан, мольн. доля	Бутан, мольн. доля
Т=403К			
Газовая фаза			
1,03	0,016	0,518	0,465
1,37	0,014	0,520	0,466
1,86	0,011	0,521	0,468
2,54	0,007	0,523	0,470
3,06	0,005	0,525	0,471

Продолжение таблицы 3.4

3,71	0,004	0,525	0,471
3,88	0,004	0,525	0,471
Жидкостная фаза			
0,95	0,844	0,082	0,074
1,04	0,826	0,092	0,082
1,49	0,774	0,119	0,107
1,92	0,632	0,194	0,174
2,6	0,544	0,240	0,216
3,04	0,394	0,319	0,286
3,55	0,279	0,380	0,341
4,1	0,127	0,460	0,413
T=423K			
Газовая фаза			
0,94	0,025264	0,513686	0,46105
1,23	0,023378	0,51468	0,461942
2,08	0,012107	0,520619	0,467273
2,7	0,008528	0,522506	0,468966
3,48	0,008184	0,522687	0,469129
4,48	0,008656	0,522438	0,468906
5,21	0,01486	0,519169	0,465971
Жидкостная фаза			
0,87	0,874	0,067	0,060
1,02	0,856	0,076	0,068
1,45	0,798	0,106	0,095
2,27	0,680	0,169	0,151
2,87	0,574	0,225	0,202
3,47	0,458	0,285	0,256
4,28	0,349	0,343	0,308
5,38	0,122	0,463	0,415

Продолжение таблицы 3.4

T=443K			
Газовая фаза			
1,12	0,049	0,501	0,450
2,4	0,021	0,516	0,463
3,51	0,010	0,522	0,468
4,36	0,012	0,521	0,468
5,33	0,018	0,517	0,464
5,98	0,023	0,515	0,462
6,58	0,037	0,507	0,455
Жидкостная фаза			
0,92	0,871	0,068	0,061
1,23	0,832	0,088	0,079
1,95	0,760	0,127	0,114
2,53	0,692	0,162	0,145
3,2	0,609	0,206	0,185
4,46	0,456	0,287	0,258
5,27	0,358	0,339	0,304
5,77	0,262	0,389	0,349
6,65	0,127	0,460	0,413

Температурная зависимость концентраций сосуществующих жидкой и газовой фаз (Т-х проекции измеренных данных РТху) представлена на рисунке 3.14. Как можно заметить, Т-х проекции для различных постоянных давлений типичны, как и для углеводородных смесей. Критическая точка в многокомпонентной системе играет важную роль в классификации фазового поведения. Методом аналитической и графической интерполяции оценены значения критических параметров для смеси (0,527 пропан/0,473 н-бутан) + бифенил. Хорошо известно, что максимальное давление данных «пар-

жидкость» в проекции  $P_x$  (на фиксированной изотерме) является критической точкой, т. е. давлением, при котором как жидкостная (заполненные символы), так и газовая (светлые символы на рисунке 3.13) ветви  $P_x$  кривые пересекаются в критической точке, где жидкая и газовая фазы становятся идентичными. Другими словами, давление, при котором концентрация бифенила в обеих фазах становится одинаковой,  $x = y$ , при фиксированной температуре, является критическим давлением. Выше критического давления для каждой изотермы имеем сверхкритическое состояние смеси (0,527 пропан/0,473 н-бутан) + бифенил.

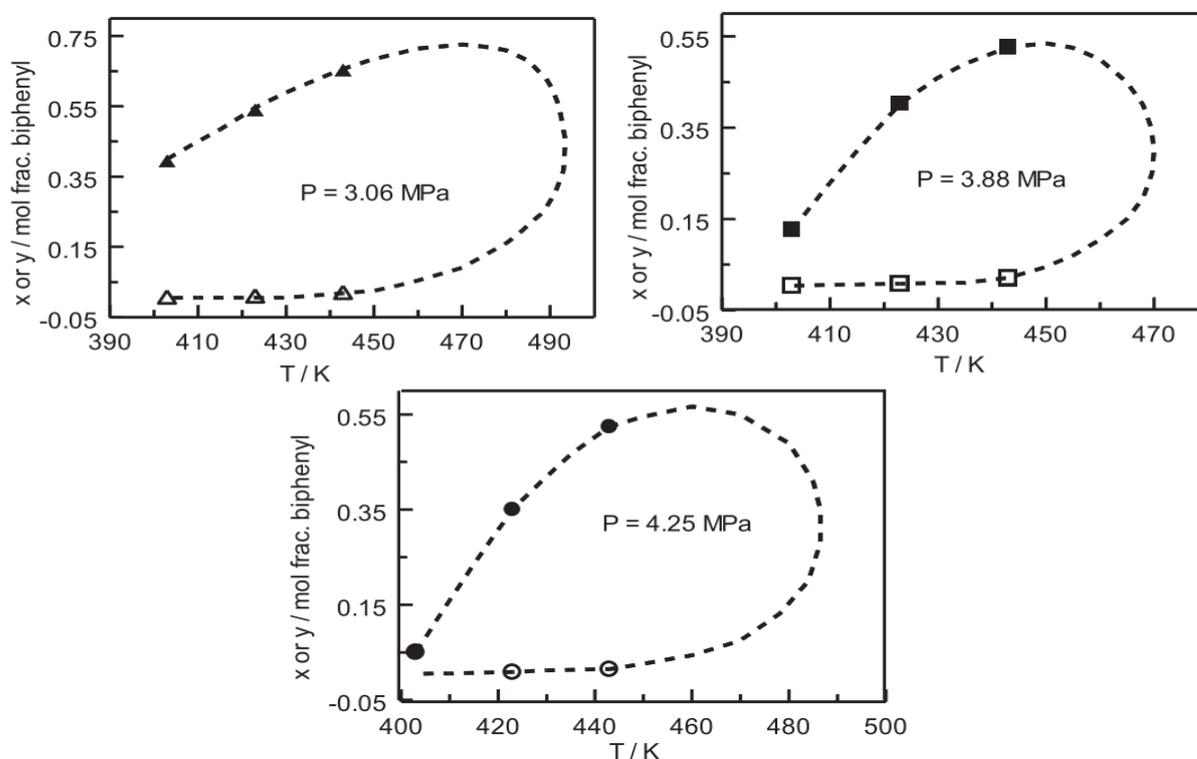


Рисунок 3.14 - Т-х диаграммы фазового равновесия системы «бифенил - 0,527 пропан/0,473 н-бутан» в зависимости от температуры при выбранных постоянных давлениях (3,06, 3,88 и 4,25) МПа

Полученные из имеющихся измеренных данных  $P_T x_u$  значения критических параметров для смеси (0,527 пропан/0,473 н-бутан) + бифенил составляют:  $T_{кр} = 403 \pm 0,2$  К,  $P_{кр} = 4,25 \pm 0,03$  МПа,  $x = 0,051 \pm 0,006$  бифенила), ( $T_{кр} = 423 \pm 0,2$  К;  $P_{кр} = 5,55 \pm 0,03$  МПа,  $x = 0,06 \pm 0,006$  бифенила), и ( $T_{кр} = 443$

0,2 К;  $P_{кр} = 6,80 \pm 0,03$  МПа,  $x = 0,09 \pm 0,006$  дифенила.

P-T фазовая диаграмма смеси бифенила в бинарном сверхкритическом растворителе (0,527 пропан/0,473 н-бутан) при выбранных постоянных концентрациях показана на рисунке 3.15. вместе с кривой давления паров чистого пропана и н-бутана и их данные критической кривой смеси, рассчитанные по модели GERG [167].

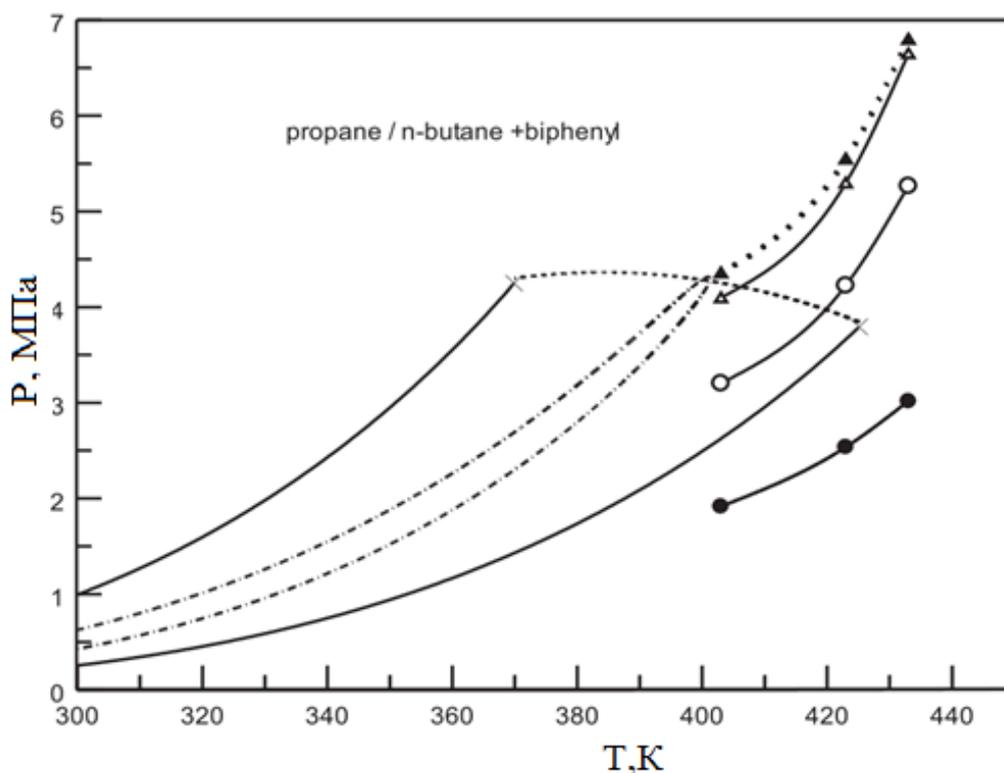


Рисунок 3.15 - P-T диаграмма бифенила в бинарном СК растворителе (0,527 пропан/0,473 н-бутан) при выбранных постоянных концентрациях.

Сплошные кривые — давление паров чистого пропана и н-бутана (REFPROP [157]). Штриховая кривая – критическая кривая бинарной смеси пропан + н-бутан. Штрихпунктирная кривая – P-T диаграмма бинарной смеси (0,527 пропан + 0,473 н-бутан), рассчитанная по модели GERG [167].  $\Delta$  - 0,127 мол. доли бифенила;  $\circ$  - 0,304 мол. доли бифенила; и  $\bullet$  - 0,174 мольной доли бифенила.  $\blacktriangle$  - данные критической кривой (0,527 пропан/0,473 н-бутан) + бифенил; x - является критической точкой чистого пропана и н-бутана

Рисунок 3.15 включает также данные критической кривой для смеси (0,527 пропан/0,473 н-бутан) + бифенил.

На рисунке 3.16 приведены данные критической кривой смеси «(0,527 пропан/0,473 н-бутан) + бифенил» в  $T_{кр}$ - $x$ ,  $P_{кр}$ - $x$  проекциях. Как видно из рисунка 3.16, при  $x = 0$  (0,527 пропан/0,473 н-бутановый бинарный растворитель без растворенного вещества, бифенил), данные о критических свойствах смеси «(0,527 пропан/0,473 н-бутан) + бифенил» ( $T_{кр}$  и  $P_{кр}$ ) хорошо согласуются с критическим параметром бинарного растворителя (0,527 пропан/0,473 н-бутан).

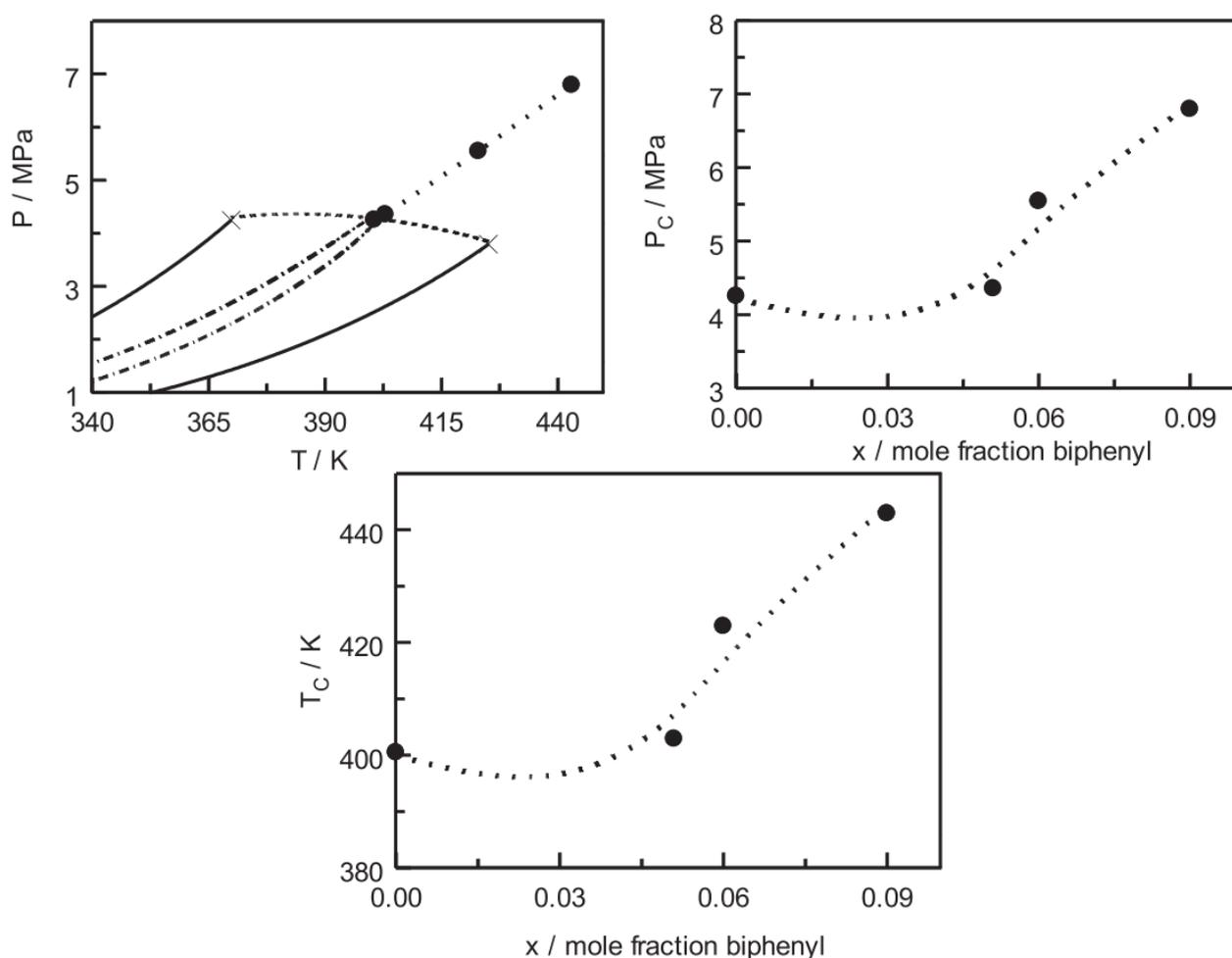


Рисунок 3.16 - Критические кривые смеси сверхкритический «(0,527 пропан + 0,473 н-бутан) + бифенил» в различных проекциях

Это является дополнительным подтверждением точности, надежности и термодинамической состоятельности настоящих измерений свойств «пар-жидкость» (РТху) для бифенила в сверхкритическом бинарном растворителе (0,527 пропан/0,473 н-бутан).

Как видно из рисунка 3.16, при малых концентрациях (ниже 0,05 мольных долей бифенила) скорость изменения критического давления и критической температуры с концентрацией очень мала (примерно 0,15 МПа/моль и 47,8 К/моль соответственно). Однако при концентрации выше 0,05 мольной доли бифенила наблюдается быстрый рост критического давления и критической температуры (61 МПа/моль и 1000 К/моль соответственно) с увеличением концентрации бифенила (рисунок 3.16). В проекции  $P_{кр}$ - $T_{кр}$  критическая кривая почти линейна (рисунок 3.16) с постоянным наклоном  $dP_C/dT_C = 0,06$  МПа/К. Это теоретически важный параметр для оценки значений параметра Кричевского и расчета термодинамических свойств разбавленных смесей вблизи критической точки растворителя. Однако применение концепции параметра Кричевского для тройных смесей, где критическим растворителем является смесь, требует дальнейшего уточнения.

P-T диаграмма смеси «(0,527 пропан/0,473 н-бутан) + бифенил» представлена на рисунке 3.17 вместе с кривыми давления паров чистых компонентов и данными критической кривой для бинарного (пропан + н-бутан) (модель GERG [167]) и тройные «(0,527 пропан + 0,473 н-бутан) + бифенил».

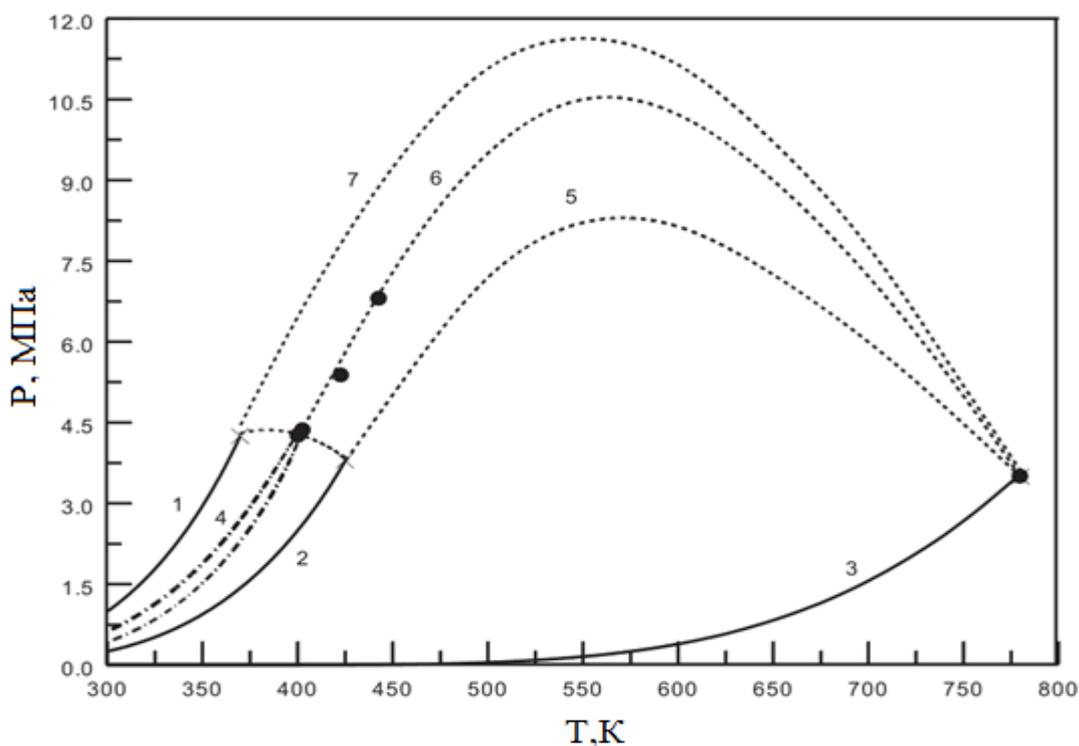


Рисунок 3.17 - Давление паров и критические кривые чистых компонентов и смеси сверхкритических (0,527 пропан/0,473 н-бутан) + бифенил: 1 – кривая давления пара чистого пропана; 2 – кривая давления пара чистого н-бутана; 3 – кривая давления паров бифенила [168]; 4 – кривая фазового равновесия P-T бинарной (0,527 пропан/0,473 н-бутан) смеси, рассчитанная по модели GERG [167]; 5 - критическая кривая бинарной (н-бутан + бифенил) смеси (для визуализации); 6 – критическая кривая смеси (0,527 пропан/0,473 н-бутан) + смесь бифенила; 7- критическая кривая бинарной (пропан + бифенил) смеси; Штриховая кривая – критическая кривая бинарной (пропан + н-бутан) смеси, рассчитанная по модели GERG [167]; ● - критическая точка смеси (0,527 пропан/0,473 н-бутан) + бифенил (эксперимент); x- критическая точка чистых КОМПОНЕНТОВ

### 3.5 Результаты исследования фазового равновесия систем «пропан - гексадекан» и «пропан/бутан - гексадекан»

Данные о критических свойствах бинарных систем «пропан + н-

гексадекан» и «н-бутан + н-гексадекан», а также тройных систем «пропан + н-бутан + н-гексадекан» в литературе отсутствуют. Кроме того, равновесные свойства «пар-жидкость» этих смесей ранее не изучались.

В настоящей работе представлены новые данные по фазовому равновесию н-гексадекана в чистом пропане при 403 К и в сверхкритической смеси растворителей (0,527 пропана /0,473 н-бутана, мольных долей) при 403 К, 423 К и 443 К в диапазоне давлений от (1,22-6,31) МПа. Бинарные и тройные системы были описаны с использованием моделей уравнений состояния.

### **3.5.1. Физико-химические свойства объектов исследования**

Чистый пропан (CAS № 74–98-6) (чистота 0,9980 масс. доли) и н-бутан (CAS № 106-97-8) (чистота 0,9975 масс. доли) были приобретены в ООО «МОНИТОРИНГ» (г. Москва).

Н-гексадекан (CAS № 544-76-3), использованный в работе, предоставлен ООО «ЭКОС» (г. Казань). Чистота образца составила 0,99 массовой доли.

ООО «УралОргСинтез» предоставил готовый к использованию смешанный растворитель пропан + н-бутан фиксированного состава 0,527 мольных долей пропана и 0,473 мольных долей н-бутана.

### **3.5.2. Результаты экспериментального исследования**

С использованием экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем с оптической ячейки высокого давления проведены исследования фазового равновесия системы «пропан - н-гексадекан» при выбранной постоянной температуре 403 К. Результаты исследования приведены в таблице 3.5 и на рисунке 3.18 (в проекции  $P_x$ ) [169, 170].

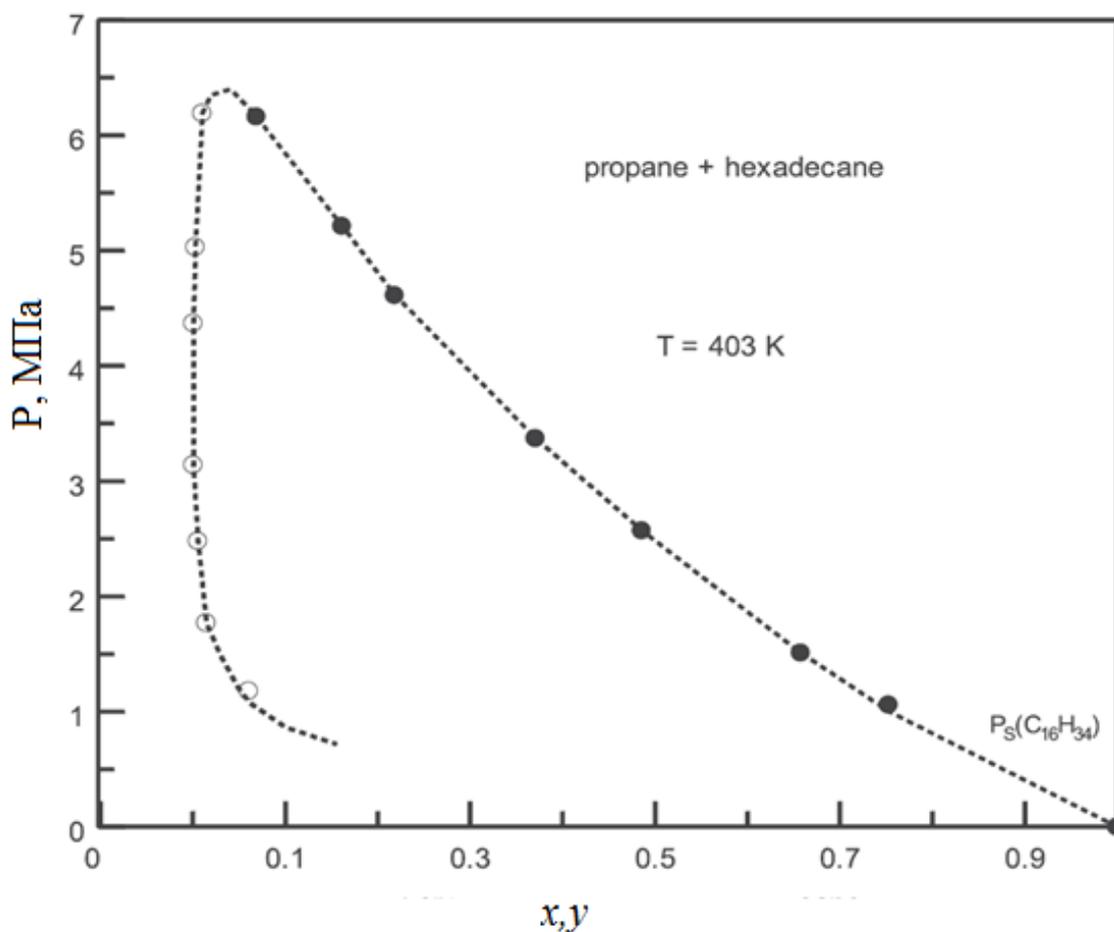


Рисунок 3.18 - Диаграмма фазового равновесия «жидкость – пар» системы «пропан-гексадекан» при  $T=403$  К

Полученные из имеющихся измеренных данных  $P_T x, y$  значения критических параметров для смеси пропан + гексадекан составляют (рис. 3.18): ( $T_{кр} = 403 \pm 0,15$  К,  $P_{кр} = 6,401 \pm 0,03$  МПа).

Фазовое равновесие данной системы также принадлежит к фазовому поведению первого типа (классификация D.F.Williams).

Таблица 3.5 - Фазовое равновесие бинарной системы «пропан-гексадекан»  
при T=403 К

Давление P, МПа	Гексадекан, мольн. доля	Пропан, мольн доля
403 К		
Паровая фаза		
1,18	0,061	0,939
1,77	0,015	0,985
2,48	0,006	0,994
3,14	0,001	0,999
4,37	0,001	0,999
5,03	0,003	0,997
6,19	0,0106	0,9894
Жидкая фаза		
1,12	0,753	0,247
1,51	0,658	0,342
2,57	0,486	0,514
3,37	0,371	0,629
4,61	0,219	0,781
5,21	0,162	0,838
6,16	0,069	0,931

Неопределённость результатов исследования фазового равновесия для рассмотренных выше систем оценивается как (2,1-3,8) %.

На рисунке 3.19 показаны результаты описания фазового равновесия по REFPROP (модель GERG [167]). Как видно, результаты этой модели полностью согласуются экспериментальными данными.

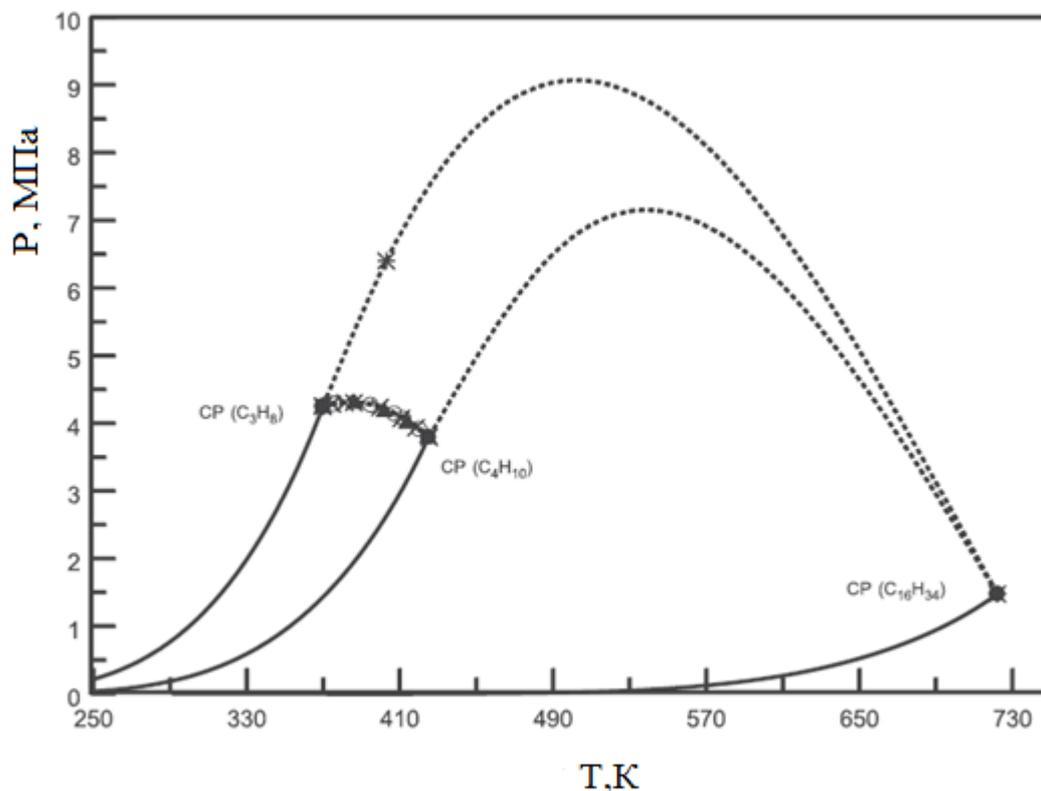


Рисунок 3.19- Критическая кривая бинарных подсистем в проекции P - T. Сплошные линии — значения давления паров, рассчитанные по REFPROP [157].\* — критическая точка бинарной системы пропан + н-гексадекан (экспериментальные данные при 403 К). Другие символы — данные о критических свойствах для бинарного пропан + н -бутановая смесь.. Штриховые линии — критические кривые, предсказанные моделью GERG [167]

### 3.5.3. Результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы «пропан/бутан - н-гексадекан»

Результаты исследования фазового равновесия системы «пропан/бутан - н-гексадекан» на изотермах 403, 423 , и 443 К и при давлениях до 6,31 МПа приведены в таблице 3.6 и на рисунке 3.20 (в проекции Pх) [169, 170].

Таблица 3.6 - Фазовое равновесие бинарной системы «пропан/бутан-гексадекан»

Давление P, МПа	Гексадекан, мольн. доля	Пропан, мольн доля	Бутан, мольн доля
T=403K			
Паровая фаза			
1,22	0,027	0,516	0,457
1,28	0,020	0,520	0,461
2,21	0,009	0,525	0,466
3,35	0,007	0,526	0,467
4,45	0,012	0,524	0,464
Жидкая фаза			
1,37	0,629	0,197	0,174
2,37	0,407	0,314	0,278
3,01	0,304	0,369	0,327
3,19	0,257	0,394	0,349
3,77	0,164	0,443	0,393
3,9	0,135	0,459	0,407
4,36	0,048	0,505	0,447
T=423K			
Паровая фаза			
1,29	0,012	0,524	0,464
2,57	0,005	0,527	0,468
3,87	0,005	0,528	0,468
4,71	0,007	0,526	0,467
5,54	0,012	0,524	0,464
Жидкая фаза			
1,35	0,679	0,170	0,151
2,55	0,447	0,293	0,260
3,09	0,358	0,340	0,302

Продолжение таблицы 3.6

3,77	0,281	0,381	0,338
4,39	0,172	0,439	0,389
5,49	0,051	0,503	0,446
T=443K			
Паровая фаза			
1,3	0,009	0,525	0,466
3,09	0,004	0,528	0,468
4,64	0,005	0,528	0,468
5,56	0,009	0,525	0,466
6,31	0,021	0,519	0,460
Жидкая фаза			
1,35	0,747	0,134	0,119
2,61	0,538	0,245	0,217
3,85	0,374	0,332	0,294
4,91	0,245	0,400	0,355
5,96	0,145	0,453	0,402

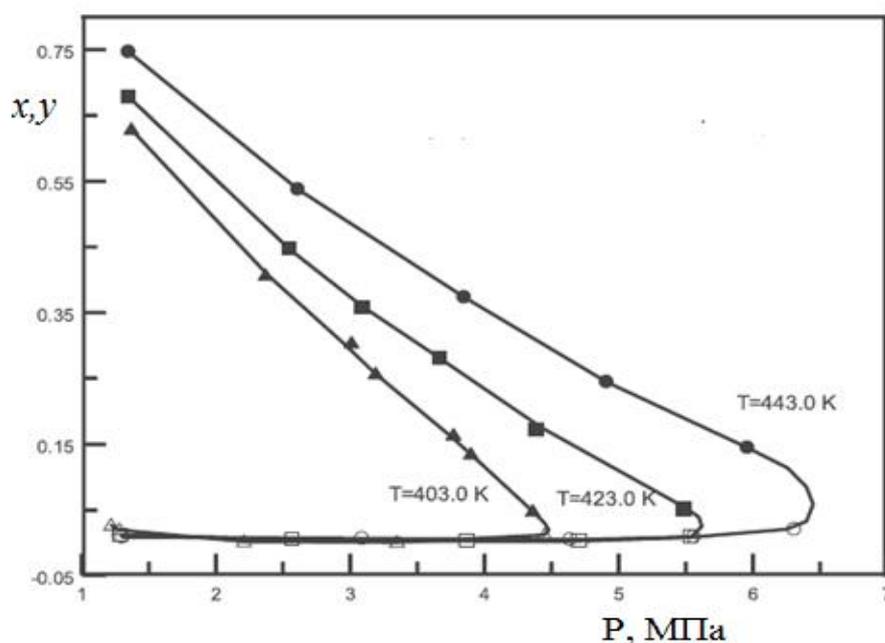


Рисунок 3.20 - Диаграмма фазового равновесия «жидкость – пар» системы «пропан/бутан-гексадекан»: ▲ - 403.0 К (жидкая фаза); △-403.0 К (паровая фаза); ■-423.0 К (жидкая фаза); □-423.0 К (паровая фаза); ●-443.0К (жидкая фаза);○-443.0 К (паровая фаза). Сплошные линии – интерполяционные кривые

Фазовое равновесие данной системы также принадлежит к фазовому поведению первого типа (классификация D.F.Williams).

Неопределённость результатов исследования фазового равновесия для рассмотренных выше систем оценивается как (2,1-5,7) %.

### **3.5.4 Описание результатов измерения фазового равновесия систем «пропан-гексадекан» и «пропан/бутан - гексадекан» с использованием уравнений состояния**

Ограниченность данных по фазовому равновесию для бинарных систем «пропан + н-гексадекан» и «н-бутан + н-гексадекан», а также отсутствие информации о тройной системе «пропан + н-бутан + н-гексадекан» отрицательно сказываются на разработке моделей уравнения состояния для оценки фазовое поведение в тяжелых нефтесодержащих смесях углеводородов в широком диапазоне температур и давлений. Например, многопараметрическое уравнение состояния GERG (Groupe Européen de Recherches Gazières) [167], которое широко используется для прогнозирования фазового поведения в системах природного газа и нефти, не включает «н-гексадекан» в список из 21 основного компонента. Таким образом, существующие данные можно использовать для дальнейшего улучшения уравнение состояния GERG. Кроме того, они дают возможность сравнить применимость подходов других уравнений состояния. Одной из наиболее широко применяемых моделей для прогнозирования фазовых равновесий в углеводородных системах является уравнение состояния Пенга и Робинсона [161]. Он принадлежит к семейству кубических уравнений, которые представляют собой относительно простые подходы с недостаточной теоретической базой. Их успех в моделировании фазовых равновесий скорее объясняется эффективным механизмом компенсации ошибок. Альтернативой этим уравнениям на молекулярной основе является группа существенно более сложных моделей, такие как SAFT и PC-SAFT.

В настоящем исследовании для уравнения состояния Пенга и Робинсона были реализованы классические правила смешения и объединения Ван-дер-Ваальса. Значения молекулярных параметров PC-SAFT получены из соответствующей таблицы [171]. Обе модели были реализованы полностью предсказательным образом, т.е. с сохранением нулевых значений бинарных параметров.

На рисунке 3.21 сравнительные результаты моделирования по уравнению состояния Пенга-Робинсона и PC-SAFT для VLE в бинарной системе пропан-н-гексадекан при 403 К. Как видно, обе модели расходятся с экспериментальными данными для паровой фазы ниже 2,5 МПа. Обе модели расходятся с экспериментальными данными для паровой фазы ниже 2,5 МПа. В то же время уравнение состояния Пенга-Робинсона точнее оценивает данные жидкой фазы и околоскритическую область. Последний результат следует объяснить его строгим соблюдением критических температур и давлений чистого соединения, а также завышением этих данных с помощью PC-SAFT.

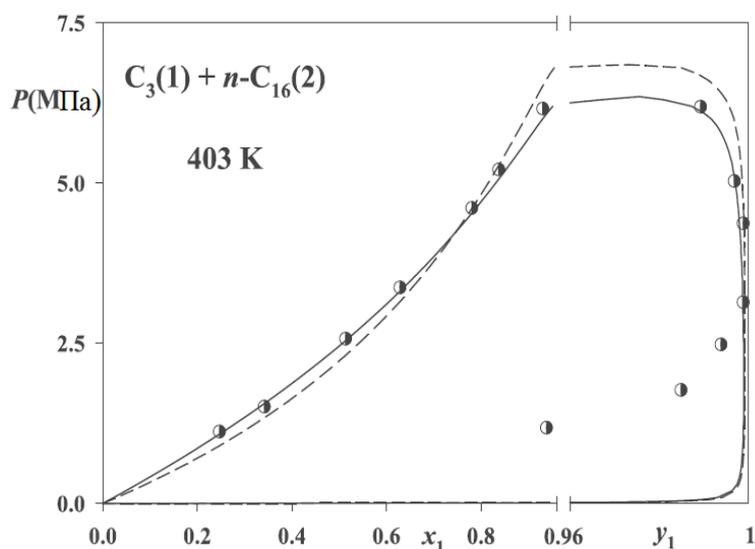


Рисунок 3.21 - Диаграмма фазового равновесия «жидкость – пар» системы «пропан-гексадекан» при  $T=403$  К: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – описание по уравнению состояния Пенга-Робинсона; штриховая линия- по уравнению состояния PC-SAFT

На рисунке 3.22 показаны результаты моделирования данных по тройной системе «пропана (1) + н-бутана (2) + н-гексадекана (3)». Как видно, результаты для данных тройной системы следуют тенденциям бинарной. В частности, обе модели занижают количество н-гексадекана в фазе насыщенного пара. Еще раз, уравнение состояния Пенга-Робинсона обеспечивает лучшую общую точность. В частности, его предсказания ближе к экспериментальным данным в паровой фазе. Кроме того, уравнение состояния Пенга-Робинсона демонстрирует явное преимущество при оценке околоскритических данных.

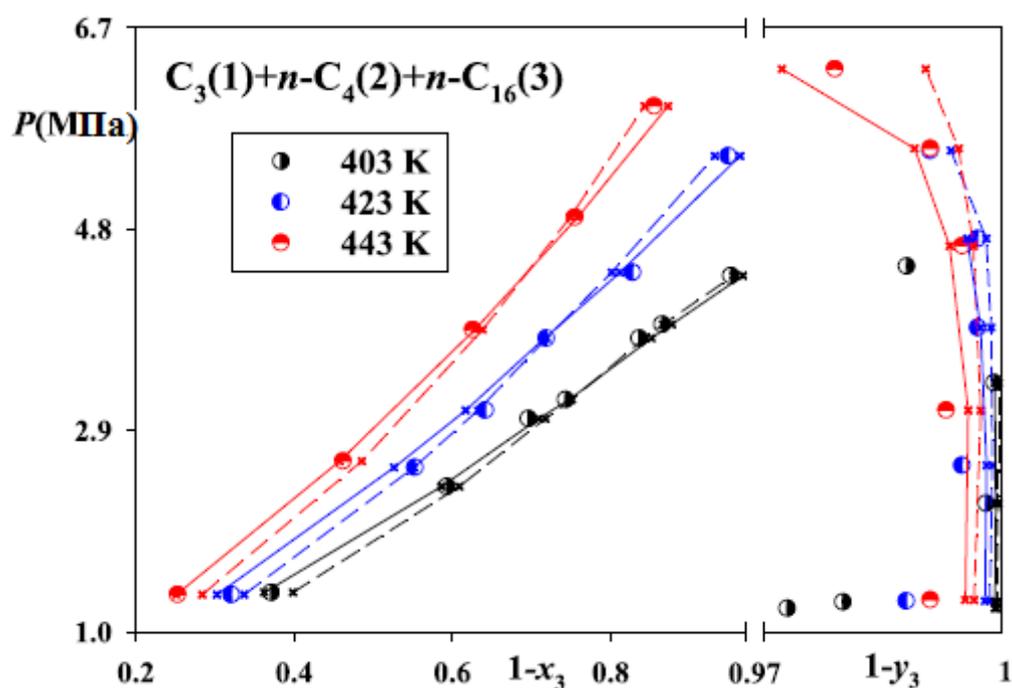


Рисунок 3.22 - Диаграмма фазового равновесия «жидкость – пар» системы «пропан/бутан-гексадекан»: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – описание по уравнению состояния Пенга-Робинсона; штриховая линия - по уравнению состояния PC-SAFT

### 3.6 Результаты экспериментального исследования вязкости и плотности АСПО

Данные по вязкости и плотности являются важнейшими теплофизическими характеристиками, без которых невозможно моделировать и масштабировать технологии.

#### 3.6.1 Результаты экспериментального исследования вязкости АСПО

Измерения вязкости образцов АСПО проводились в диапазоне температур от (333 до 386) К при атмосферном давлении (101,5 кПа) с использованием метода падающего груза. Для проверки данных об измеренной вязкости образцов сырой нефти измерения проводились с использованием вискозиметра Брукфильда (DV-II+PRO, LVD-II+PRO). Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 Значения коэффициентов динамической вязкости (мПа·с) от температуры ( $^{\circ}$ С) образца АСПО

$T$ (К)	$\eta$ / (МПа·с)	$T$ (К)	$\eta$ / (МПа·с)
	вискозиметр Брукфильда		Метод падающего груза
333,15	216,00	343,17	172,07
338,16	200,56	348,34	150,58
343,17	169,30	353,21	138,04
348,15	151,00	356,63	121,73
353,15	138,04	365,94	95,30
358,13	116,14	369,47	80,37
368,48	83,19	375,32	64,93
373,83	68,45	380,09	54,75
378,57	59,78	385,32	46,82

Температурную зависимость вязкости можно представить с помощью известного уравнения типа Аррениуса–Андраде, которое изменено для расширения температурного диапазона

$$\eta(T) = b_0 \exp\left(\frac{b_1}{T}\right) \text{ или } \ln \eta(T) = \ln b_0 + \frac{b_1}{T}, \quad (3.24)$$

где,  $b_0$  - вязкость,  $\eta = \eta_\infty$  при высокотемпературном пределе ( $T \rightarrow \infty$ ),  $b_1 = \varepsilon_a/R$  и  $\varepsilon_a = \Delta H$  – энергия активации потока (энтальпия активации), где  $T$  – температура в К.

Соотношение Аррениуса-Андраде (3.25) может быть слегка изменено для расширения температурного диапазона

$$\eta(T) = b_0 \cdot \exp\left(\frac{b_1}{T_r} + \frac{b_2}{T_r^2}\right) \text{ или } \ln \eta(T) = \ln b_0 + \frac{b_1}{T_r} + \frac{b_2}{T_r^2}, \quad (3.25)$$

Для удобства аппроксимации используем модифицированное уравнение для расчета коэффициента динамической вязкости в виде

$$\eta(T_r) = \exp(b_0 + b_1 \cdot T_r + b_2 \cdot T_r^2), \quad (3.26)$$

которое после логарифмирования примет вид

$$\ln \eta(T_r) = b_0 + b_1 \cdot T_r + b_2 \cdot T_r^2 \quad (3.27)$$

Результаты измерений коэффициента динамической вязкости АСПО были обработаны полиномами второй степени относительно  $T_r$  (рис.3.23), а коэффициенты приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Значения коэффициентов выражения 3.24

Коэффициенты выражения (3.24)		
$\ln b_0$	$b_1$	AAD, %
-5.918944	3799.6735	3.3

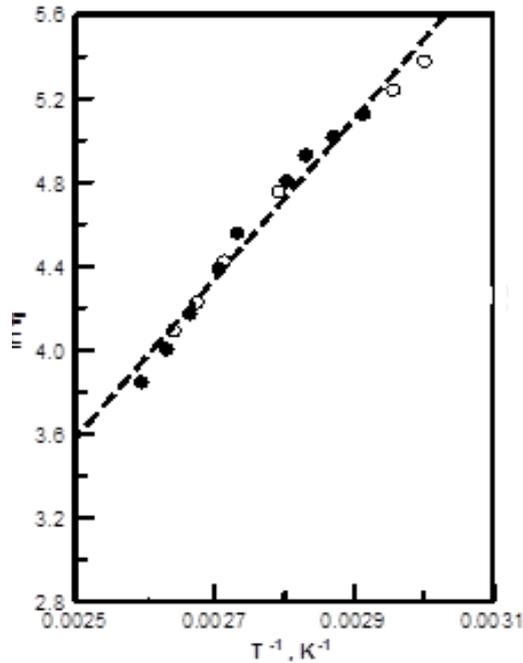


Рисунок 3.23 - Зависимость  $\ln \eta = f(T_r)$  ●- вискозиметр Брукфильда; ○- метод падающего груза

Как можно заметить из рисунка 3.23, измеренные значения вязкости для образцов быстро уменьшаются (почти в 4 раза) при первоначальном повышении температуры.

Расхождения в среднем не превышают  $\pm 3\%$ , что лежит в пределах суммарной ошибки измерений.

### 3.6.2 Результаты измерений плотности образца АСПО

На экспериментальной установке были проведены измерения плотности образца АСПО при изменении температур от 353,15 К до 401,83 К при атмосферном давлении.

Для большей достоверности полученных результатов также были проведены измерение плотности вышеперечисленного образца АСПО пикнометром марки ПЖ-2-10-КШ7/16 ГОСТ 22524-77 при атмосферном давлении в интервале изменения температур от 329,14 К до 365,78 К.

Экспериментальные значения плотности от температуры исследуемого образца АСПО представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 - Экспериментальные значения плотности ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) АСПО

$T$ (К)	$\rho$ (кг·м <sup>-3</sup> )	$T$ (К)	$\rho$ (кг·м <sup>-3</sup> )
	<b>пикнометр</b>		<b>МГВ</b>
329,14	938,08	353,21	912,93
333,21	933,90	360,43	905,56
339,16	927,84	365,94	899,67
343,84	922,86	370,09	895,38
353,21	912,84	375,32	889,75
358,15	908,01	379,09	885,77
361,17	904,08	380,03	884,67
365,78	897,92	380,98	883,87
-	-	384,77	879,76
-	-	389,16	875,26
-	-	394,57	869,45
-	-	401,83	861,77

Из графика, представленного на рисунке 3.24, можно увидеть, что результаты, полученные методом гидростатического взвешивания для асфальтосмолистых отложений (АСПО), находятся ниже значений, полученных методом пикнометра, менее чем на 0,86%. Это может быть связано с тем, что при нагреве образца АСПО происходит удаление влаги.

Метод пикнометра позволяет уменьшить потерю влаги благодаря наличию пробки на приборе.

Для точного определения плотности образца АСПО при атмосферном давлении и температуре  $t$  (в градусах Цельсия) была использована линейная функция. Коэффициенты этой функции представлены в таблице 3.10.

$$\rho(t) = a_0 + a_1 \cdot t \quad (3.28)$$

где  $T$  - температура в К,  $\rho$ - плотность в кг·м<sup>-3</sup>. Рассчитанные по корреляционному уравнению (3.28) значения плотности для образцов АСПО показаны на рисунке 3.28 вместе с измеренными данными. ААД (абсолютное среднее отклонение) между измеренными и рассчитанными данными плотности составляет 0,008 %.

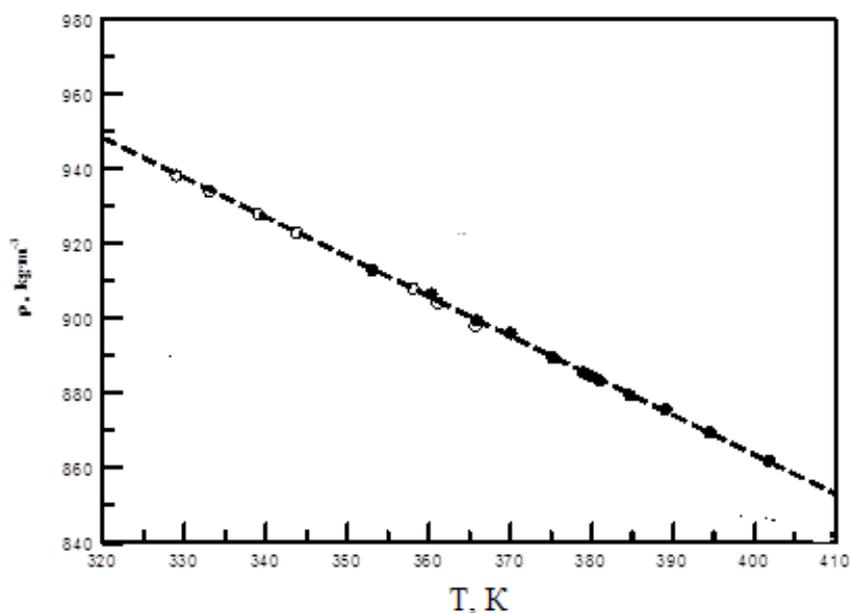


Рисунок 3.24 - Зависимость плотности образца АСПО от температуры:

○-пикнометр; ●- МГВ

При низких температурах (ниже 365 К) расхождения между обоими методами находятся в пределах 0,04 %. Различия между обоими методами (пикнометра и МГВ) при высоких температурах (выше 365 К) достигли 0,2 %. Данные по плотности, полученные с использованием пикнометра, ниже, чем МГВ, что является результатом влияния испарения содержания воды (вследствие дегидратации) и выделения газа при нагревании образцов.

Результаты измерений плотности были обработаны полиномами второй степени от температуры, коэффициенты которых приведены в таблице 3.10. Расхождения в среднем не превышают  $\pm 1\%$ , что лежит в пределах суммарной ошибки измерений.

Таблица 3.10 - Значения коэффициентов выражения (3.28) для исследованного образца АСПО

$a_0$	$a_1$	AAD, %
1286.7997	-1.0578	0.008

### Выводы по 3 главе

1. Эффективность экстракционного процесса в значительной степени зависит и определяется изученностью характеристик фазового равновесия систем «извлекаемая компонента (парафин) - экстрагент».

2. По результатам исследования характеристик фазовых равновесий систем «СО<sub>2</sub> + н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-тетрадекан», «пропан/бутан - гексадекан», «пропан/бутан - бифенил» в широком интервале температур и давлений установлено, что исследованные системы принадлежат к фазовому поведению первого типа (классификация D.F.Williams). Характеристики фазового равновесия «жидкость – пар» для данных систем по факту представлены лишь бинодалями, в итоге формирующими некую непрерывную критическую кривую. Такое фазовое поведение объясняется сильной взаимной растворимостью пропана и пропан/бутановой смеси с углеводородами парафинового ряда.

3. Как следствие, напрашивается вывод о том, что эффективность экстракционного процесса извлечения углеводородов из АСПО с использованием в качестве экстрагента сверхкритической пропан/бутановой смеси должна быть существенно более высокой, нежели в случае реализации СК-СО<sub>2</sub> экстракционного процесса.

4. На примере моделирования систем «СО<sub>2</sub> + н-тетрадекан», «пропан/бутан - гексадекан» и «пропан - гексадекан» установлено, что уравнение состояния Пенга-Робинсона точнее оценивает данные фазового равновесия «жидкость – пар» и околокритическую область.

5. Установлена линейная зависимость плотности от температуры. Значения вязкости АСПО кратно уменьшаются (почти в 4 раза) при повышении температуры от 333,15 К до 385,32 К.

## ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СКВАЖИН ОТ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА

### 4.1 Результаты экспериментального исследования экстракции углеводородов из АСПО с использованием различных экстрагентов

Использованная пропан - бутановая смесь, имеет массовый состав: 45.8% пропана и 54.2% бутана. Критические параметры данной смеси:  $T_{кр}=394.25\text{K}$  ( $121.1^\circ\text{C}$ ),  $P_{кр}=4.3$  МПа.

На рисунке 4.1 представлен выход углеводородов из АСПО в процессе экстракционного извлечения с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях [172-174]. Для корректности сопоставления возможностей диоксида углерода и пропан/бутановой смеси, использованных в качестве экстрагентов в СКФ состоянии, приняты единые условия осуществления экстракционных процессов, выраженные в одинаковых значениях приведенных параметров ( $\pi=P/P_{кр}=2.3$ ;  $\tau=T/T_{кр}=1.12$ ) согласно закону соответственных состояний.

Из результатов исследования (рисунок 4.1) видно, что эффективность СКФ экстракционного процесса с пропан/бутановым экстрагентом превосходит возможности: жидкостного экстракционного процесса с гексаном в 3 раза, жидкостной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом ( $P=4$  МПа и  $T=373$  К) в 2 раза и СК- $\text{CO}_2$  экстракционного процесса в 9 раз, что убедительно подтверждает предпосылки, изложенные выше.

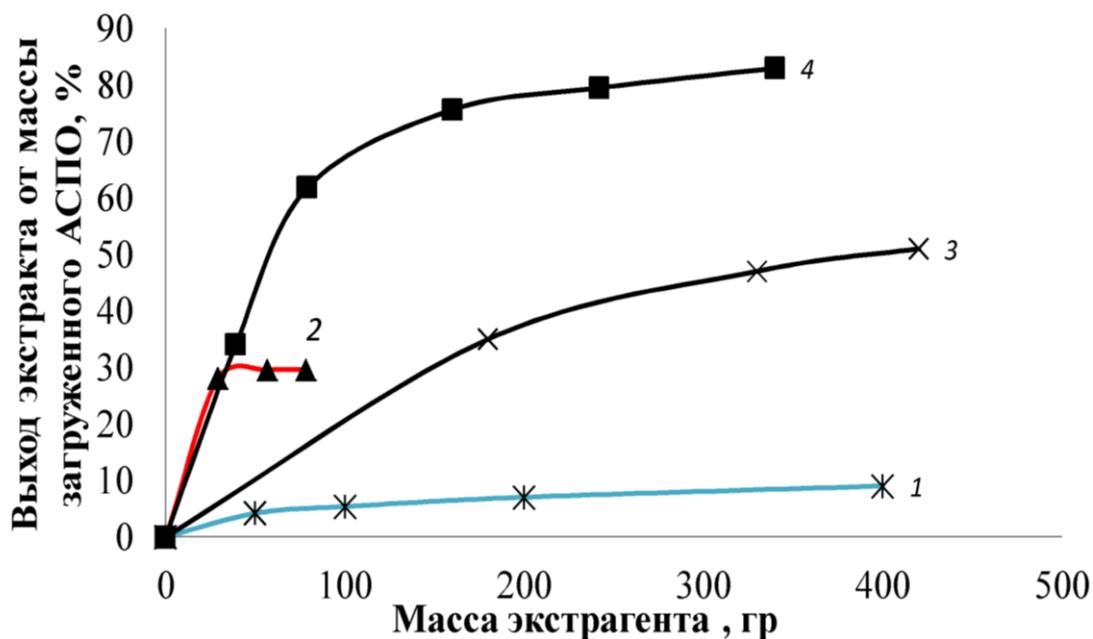


Рисунок 4.1 - Выход углеводов из АСПО в процессе экстракционного извлечения с использованием различных экстрагентов в жидкофазном и сверхкритическом флюидном состояниях: 1 – CO<sub>2</sub> (T=308 К; P=16,5 МПа); 2 – гексан (T=373 К; P=4 МПа); 3 - пропан/бутан (T=373 К; P=4 МПа); 4 - пропан/бутан (T=403 К; P=10МПа)

Ранее на примере сверхкритического флюидного экстракционного извлечения материала пропитки (ароматических углеводов) из отработанных древесных железнодорожных шпал также была показана эффективность замены участвующего в качестве экстрагента диоксида углерода на пропан/бутановую смесь, обеспечивающих желаемое изменение типа фазового поведения применительно к таким компонентам материала пропитки, как фенол, антрацен и нафталин [15].

Сверхкритический флюидный растворитель/экстрагент, растворяя углеводородную часть АСПО (парафины, ароматические углеводороды и др.), удаляет их из АСПО.

Остаток, представляющий из себя смесь механических примесей, грунта, асфальтенов, теряет свою единую систему и распадается в иде порошка, что легко удаляется потоком экстрагента.

Обработка органическим растворителем- гексаном не меняет структуру и внешний вид АСПО.

С учетом вышесказанного далее были проведены исследования по экстракции углеводородов из АСПО с использованием СК пропан - бутанового экстрагента в широком диапазоне изменения режимных параметров (P, T) осуществления процесса. На рисунках 4.2 и 4.4 представлены результаты исследования. Относительная погрешность экспериментальных данных по выходу углеводородов из АСПО в процессе экстракционного извлечения изменяется в диапазоне 3,6-7,9%.

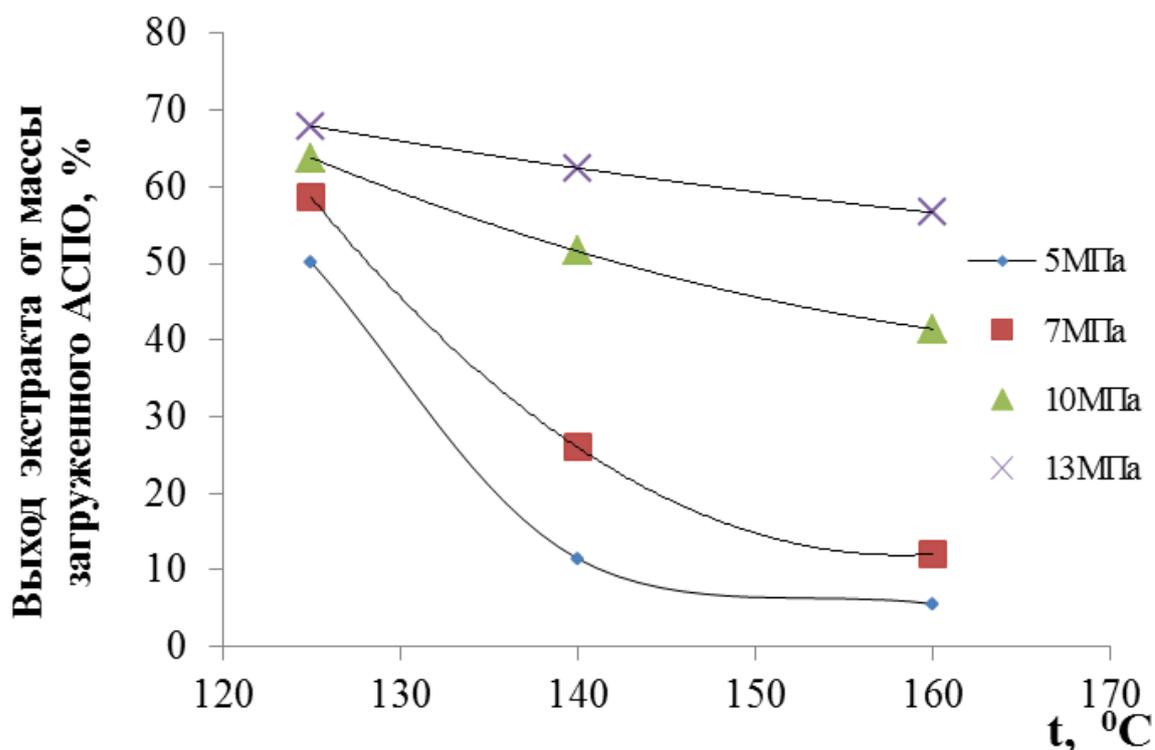


Рисунок 4.2 - Зависимость выхода углеводородов из АСПО в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от температуры

СКФ экстракционный процесс основан на селективной растворимости компонентов в СКФ среде. Не смотря на то, что АСПО является сложной смесью, хорошо проглядывается аналогия с растворимостью

индивидуального вещества нафталина в СК  $\text{CO}_2$ . Как и для нафталина, для растворимости АСПО характерно следующие закономерности:

- при относительно низких давлениях (5 и 7 МПа) с ростом температуры растворяющая способность СКФ экстрагента уменьшается. Этот эффект применяется для осаждения углеводородов в сепараторе.

- при «средних» давлениях (10-13МПа) с ростом температуры растворяющая способность СКФ экстрагента уменьшается незначительно. Например, на рисунке 4.3 изобары, обозначенные цифрами 4 и 5.

- при более высоких давлениях растворяющая способность СКФ экстрагента должна уменьшаться.

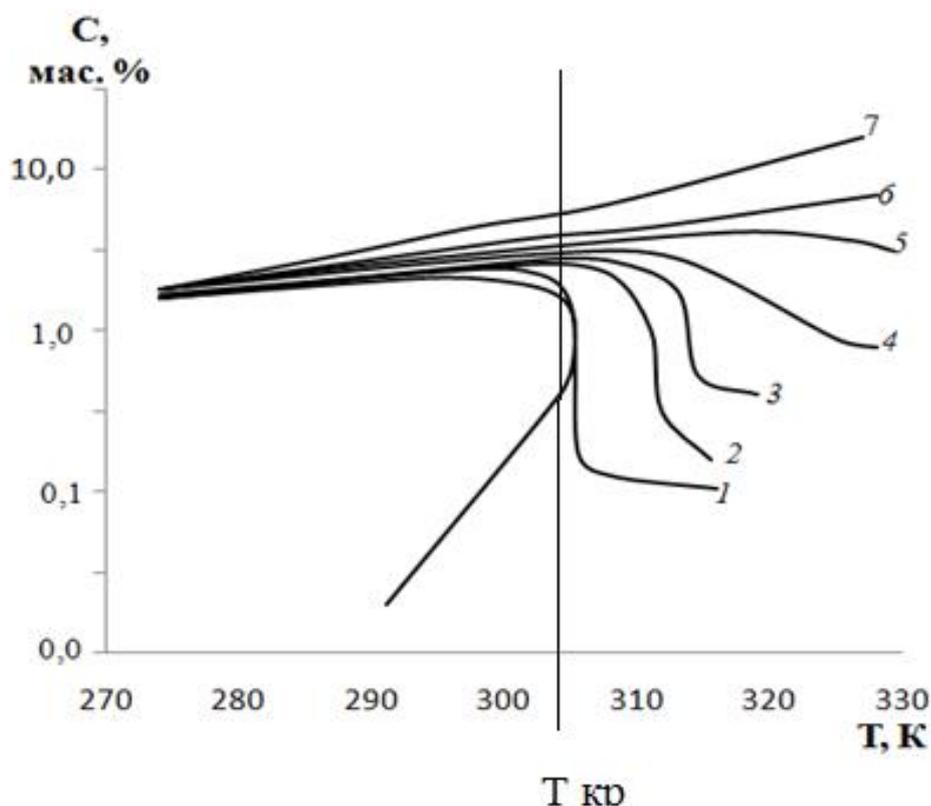


Рисунок 4.3 - Растворимость нафталина в диоксиде углерода ( $T_{кр}=304,14\text{К}$ ,  $P_{кр}=7,378\text{ бар}$  [5]) на изобарах в областях жидкого, суб- и сверхкритического флюидного состояний растворителя [17]: 1-7 МПа, 2-8 МПа, 3-9 МПа, 4-10 МПа, 5-12 МПа, 6-15 МПа, 7-30 МПа

С ростом давления выход углеводородов из АСПО растет (рис. 4.4).

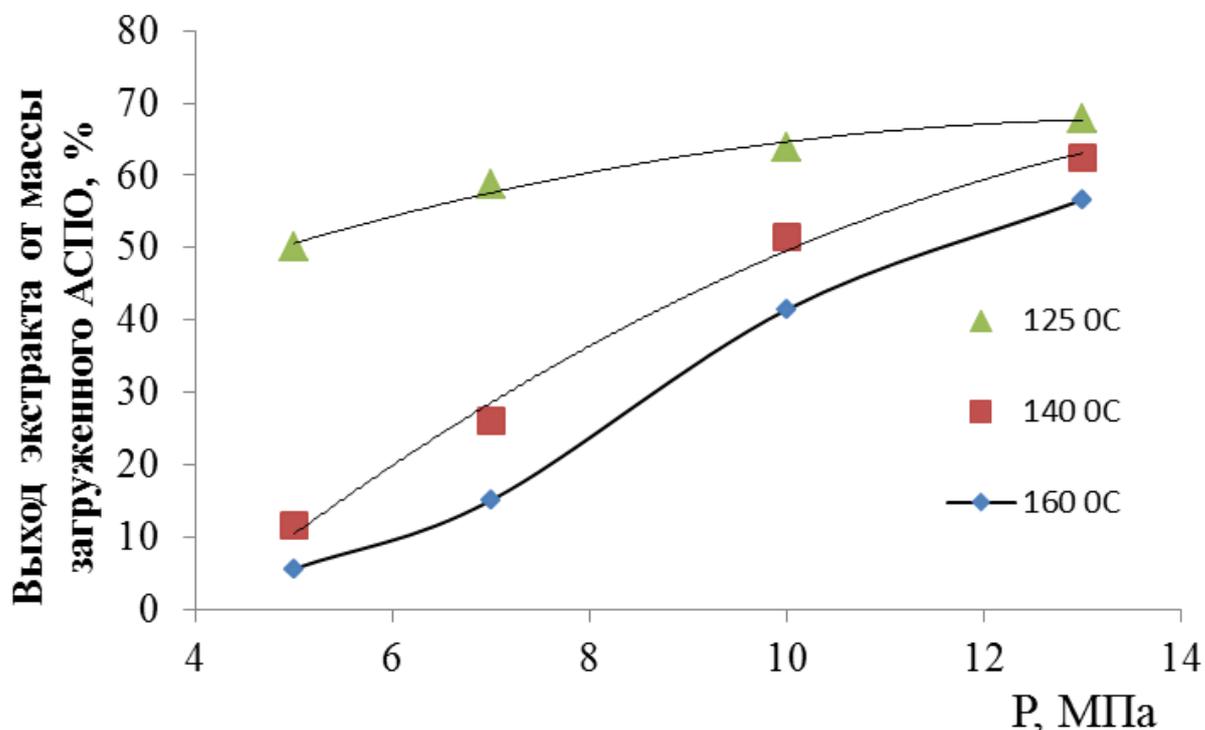


Рисунок 4.4 - Зависимость выхода углеводородов из АСПО в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от давления

#### 4.2 Результаты экспериментального исследования кинетики процесса СК пропан/бутановой экстракции углеводородов из АСПО

Для моделирования любого процесса, в данном случае — экстракции нефтепродуктов из асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), необходимо изучить кинетику этого процесса.

На рисунках 4.5–4.8 представлены результаты исследования кинетики процесса в широком диапазоне изменения параметров его проведения.

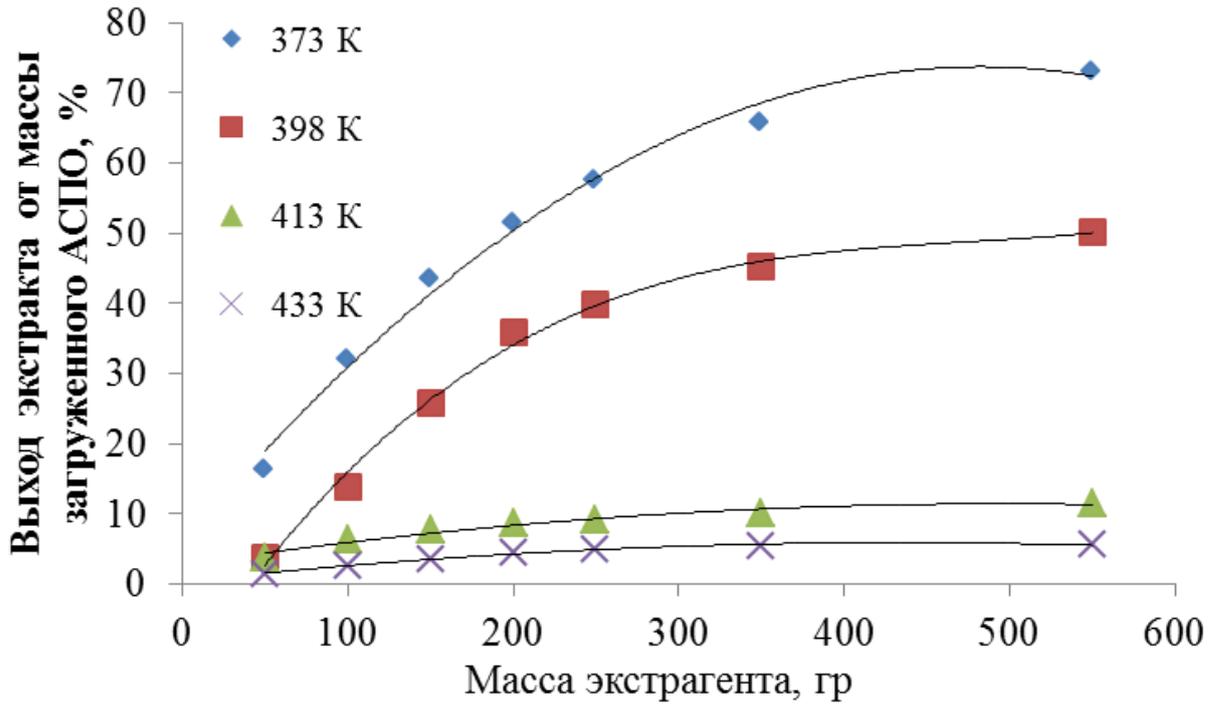


Рисунок 4.5 - Кинетика выхода углеводородов из АСПО в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от давления: P = 5 МПа

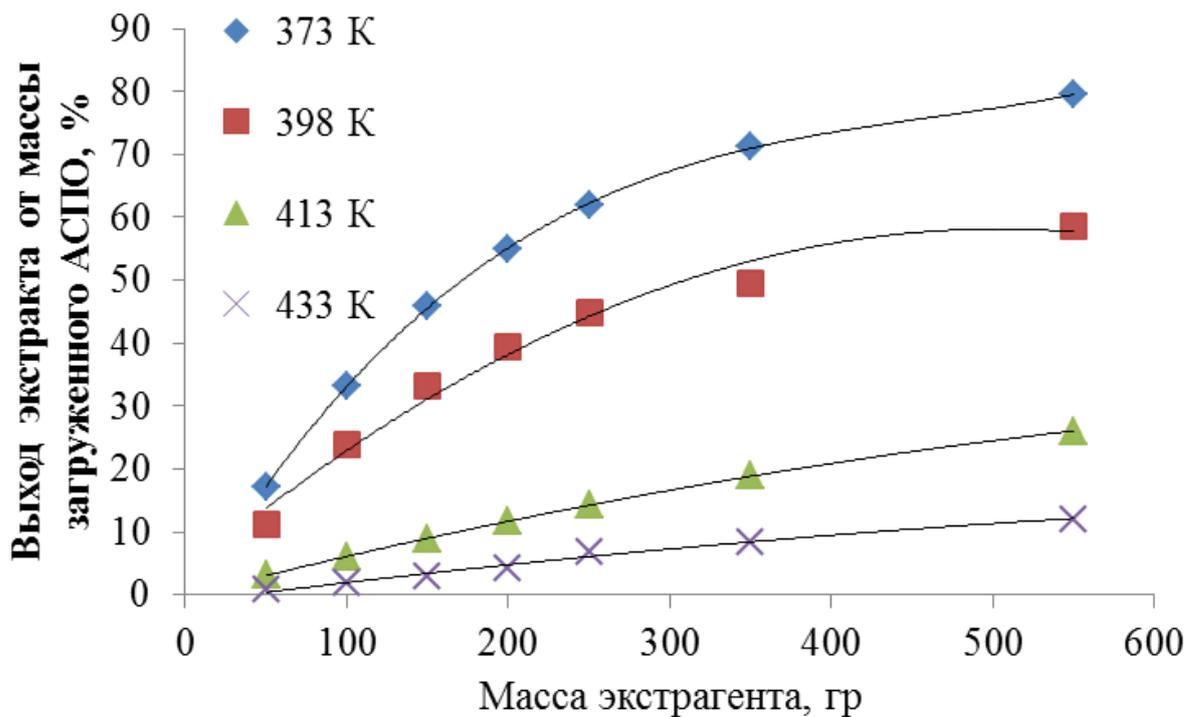


Рисунок 4.6 - Кинетика выхода углеводородов из АСПО в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от давления: P = 7 МПа

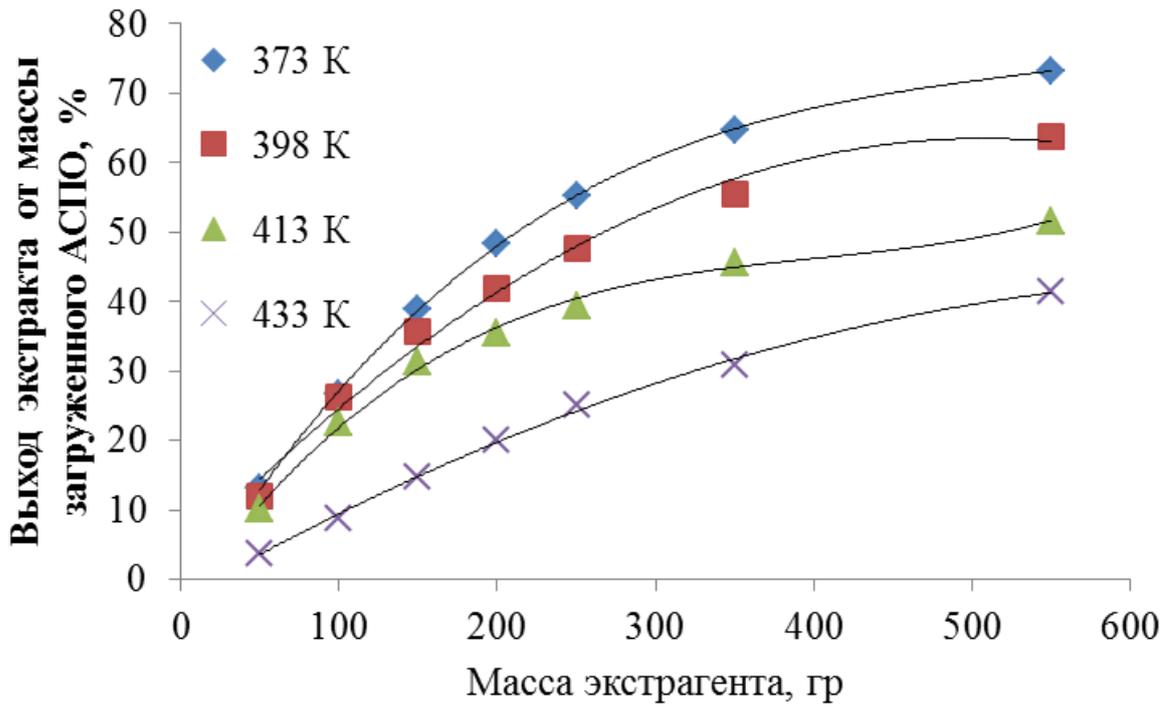


Рисунок 4.7 - Кинетика выхода углеводородов из АСПО в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от давления: P = 10 МПа

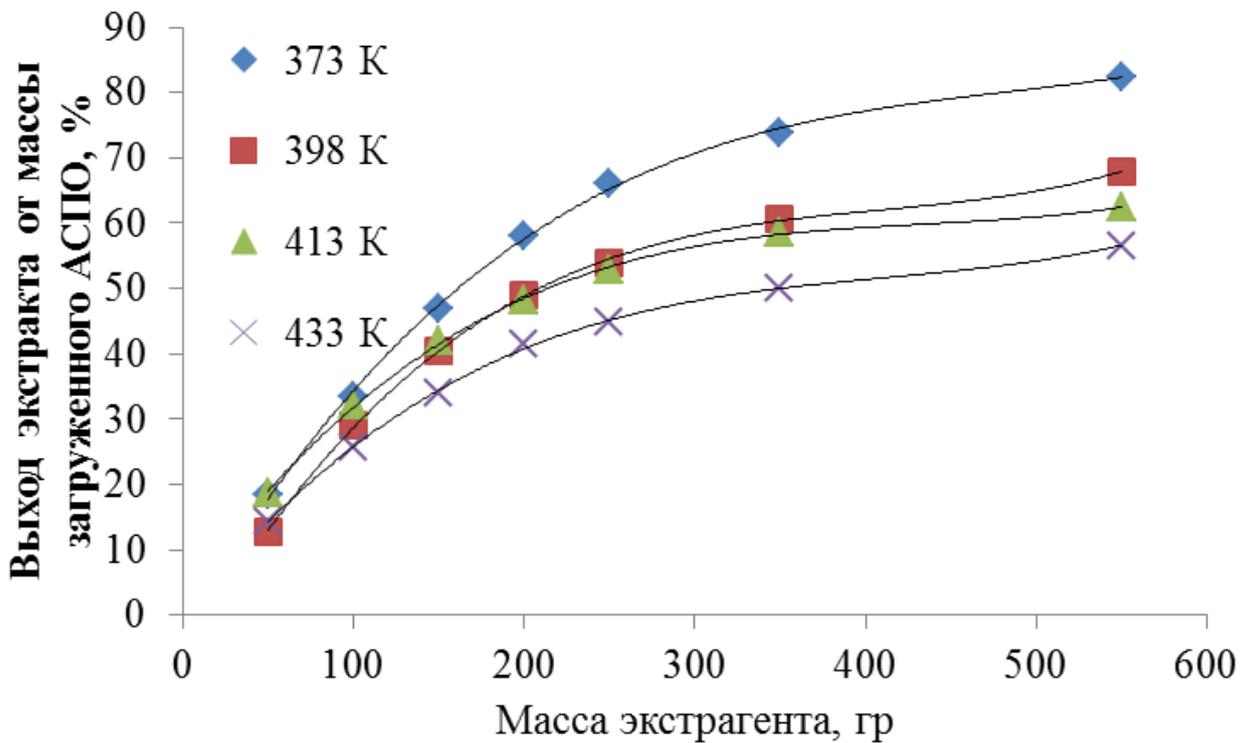


Рисунок 4.8 - Кинетика выхода углеводородов из АСПО в процессе СКФ пропан/бутановой экстракции от давления: P = 13 МПа

Как видно из рисунков 4.5-4.8, при массовом соотношении экстрагента и АСПО 1:1 выход углеводородов находится в пределах (40-68) %, а при соотношении 1,9:1 извлекается вся масса углеводородов. Также при соотношении экстрагента и АСПО 1:1 процесс экстракции занимает 30 минут, а при соотношении 1,9:1 - около 60 минут. Полученные экспериментальные кинетические данные (параметры процесса) необходимы для масштабирования процесса на реальные нефтяные скважины или нефтепроводы. В зависимости от этих характеристик выбираются режимы работы процесса экстракции. Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные, такие как зависимость выхода углеводородов от давления и температуры в сочетании с кинетическими характеристиками позволяют определить режимные параметры для различных нефтяных скважин и нефтепроводов.

### **Выводы по четвертой главе**

1. Определены осуществимость и целесообразность применения сверхкритического флюидного (СКФ) экстрагирования в сравнении с жидкостным для очистки устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений. Это возможно, если система «растворяемое – экстрагент» имеет непрерывную критическую кривую.

2. Применение пропан-бутановой смеси для растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) продемонстрировало свою результативность. В сочетании с другими преимуществами использования этой смеси для очистки оборудования от АСПО, она может стать основой для разработки энергосберегающих технологий в нефтедобывающей отрасли.

## ГЛАВА 5 КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ, ХАРАКТЕРНЫХ ДЛЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ АСПО ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСЬЮ

В настоящей работе мы приводим расширенное квантово-химическое, а соответственно и более реалистичное, описание бирадикальных трансформаций на примере окисления кислородом ( $^3\text{O}_2$ ) ряда предельных углеводородов.

Квантово-химическое описание данных реакций представляет интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и для теоретического обоснования возможности кислород-обусловленной интенсификации изученного процесса сверхкритической флюидной экстракции АСПО пропан-бутановой смесью. Физические условия для данной технологии соответствуют температурному режиму  $\sim 120$  °С при давлениях 4-15 МПа. Необходимо было определить, можно ли запустить процесс СКФ-экстракции асфальтенов, используя для этого воздушную продувку или даже остаточный кислород воздуха, который содержится в асфальтенах и в их структурных фрагментах.

В рамках этого исследования нужно было изучить, как кислород влияет на реакции, особенно на те, в которых участвует экстрагент — пропан-бутановая смесь.

Современные концепции теории реакционной способности радикалов базируются в основном на устоявшихся представлениях о взаимодействии радикалов между собой по синглетному типу. В работе [178] утверждалось, что радикалы статистически с равной вероятностью могут сталкиваться, ориентируясь друг относительно друга синглетным или триплетным образом. Однако если для синглетных взаимодействий радикалов характерно отсутствие активационного барьера и соответственно наблюдается экзотермический эффект, то триплетные взаимодействия не приводят к каким-либо продуктам реакции, так как такие взаимодействия являются разрыхляющими (не связующими) и характеризуются экспоненциальным

увеличением потенциальной энергии по мере сближения радикалов. Для иллюстрации этого концептуального положения обычно приводят в качественном виде кривую Морзе (рисунок 5.1 [179]) на которой нижняя часть кривой описывает синглетные связывающие взаимодействия, то есть изменения потенциальной энергии реакционных систем, наблюдающиеся при гомолитическом расщеплении различных ковалентных связей. Верхняя часть кривой описывается как не связующая и относится к триплетному взаимодействию радикалов. Однако в данном виде триплетную составляющую кривой Морзе в литературе в качественном виде можно отыскать только для атомов водорода.

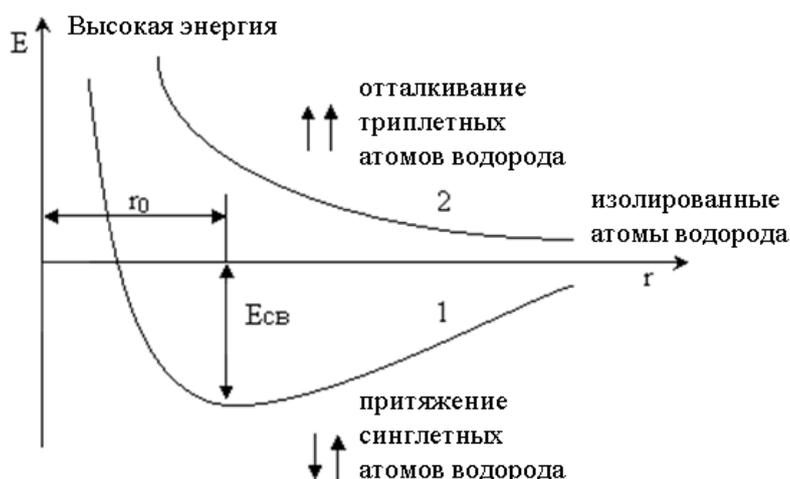


Рисунок 5.1 - Зависимость потенциальной энергии  $E$  реакционной системы из двух атомов водорода от межъядерного расстояния  $r$ : 1 – при образовании ковалентной (сигма) связи; 2 – без её образования

Ещё в 1967 г. И. Баргоном и Х. Фишером, одновременно с Х. Уордом и Р. Лаулером был обнаружен эффект химической поляризации ядер при протекании некоторых радикальных химических реакций в магнитном поле в спектрах ядерного магнитного резонанса продуктов, свидетельствующий о равноправном участии в химических взаимодействиях синглетных и триплетных состояний. В дальнейшем теорию химической поляризации ядер (ХПЯ) активно развивали различные исследователи Дж. Клосс, Р. Каптейн,

Л. Остерхоф, Р. Фессенден, П. Аткинс и др. Теория ХПЯ детально была описана в серии статей и книге Л.А. Бучаченко (1974 г.) [180]. В последней экспериментально описывается и утверждается, как и ранее в [178], что в случайно встречающихся радикальных парах спиновая мультиплетность будет устанавливаться статистически случайным образом. Однако на примере различных органических радикалов уже утверждалось, что “при статистически равной вероятности рекомбинации радикалов, находящихся друг по отношению к другу в S- и T<sub>0</sub>-состояниях, преобладает ХПЯ из триплетных пар. Это означает, что время жизни триплетных пар больше, чем время жизни синглетных пар, и, следовательно, стационарная концентрация триплетных пар в растворе выше, чем концентрация синглетных пар”. Это соблюдается не всегда, тем более для реакций в жидкой фазе для которой наблюдается так называемый клеточный эффект. Здесь важно то, что исследователи эффекта ХПЯ уже давно в своей практике ведут речь о времени жизни триплетных радикальных пар, то есть о бирадикальных комплексах. Так, например, в работе [181] описывается независимая генерация радикалов, которые при случайных встречах давали продукты рекомбинации:



Эффект ХПЯ в такой перекрёстной рекомбинации, согласно эксперименту, соответствовал поляризации из триплетной пары. То есть, в нашем понимании в данном случае свободные радикалы образовывали триплетные комплексы, которые существовали достаточно долго для того, чтобы поляризовать атомные ядра, но в результате наличия термодинамически равновесных и неравновесных процессов скатывались в синглетный продукт, имеющий какое-то время остаточную поляризацию ядер триплетного типа.

Как было квантово-химически продемонстрировано ранее в [182 -183], бирадикальные триплетные реакционные системы (триплетные бирадикальные ассоциаты) чаще всего находятся в термодинамически равновесном состоянии со своими свободными радикальными формами и, соответственно, согласно [180] легко могут менять свою мультиплетность без затрат какой-либо энергии. Следует подчеркнуть, что последнее возможно в случае открытых реакционных систем, то есть именно при этом условии речь идёт именно о химическом способе изменения мультиплетности реакционной бирадикальной пары. В случае же инструментальной фиксации спиновых состояний при фотолитических исследованиях, как правило, заведомо создаются адиабатические физические условия, предполагающие отсутствие энергетической подпитки и массообмена. Конечно, в таких адиабатических условиях будут наблюдаться затруднения для спиновой инверсии, что давало повод для интерпретации наблюдаемых эффектов только с позиций интеркомбинационной конверсии. Здесь налицо некоторое логическое несоответствие, которое было обусловлено отсутствием фактической квантово-химической расчётной сопоставительной базы по активационным и термохимическим характеристикам синглетных и триплетных типов взаимодействий разных радикалов.

Согласно данным [183], пара радикалов, как минимум один из которых имеет органическую природу и содержащий в  $\alpha$ - или в  $\beta$ - позиции ненасыщенные связи и/или заместители с неподелённой парой электронов, помимо безбарьерной рекомбинации по синглетному типу, почти всегда имеет ещё одно альтернативное реакционное направление (рис. 5.2), связанное с образованием ассоциата триплетного типа с достаточно большой длиной ассоциатной связи ( $\sim 2.7\text{-}3.1\text{\AA}$ ) между потенциальными реакционными центрами. Такими радикальными центрами могут быть, например, не только изначальные атомы связи, подвергшейся гомолитическому разрыву, но и другие атомы углерода, кислорода, водорода

и т.д., на которых наблюдается значимая величина делокализации спиновой заселённости. Этот аспект является принципиально важным, так как его часто не учитывают при интерпретации и прогнозировании реакционной специфики, а от этого зависит реакционное направление последующих трансформаций. Образование таких слабосвязанных триплетных ассоциатов, как правило, проходит безбарьерно, либо с некоторыми малыми энергетическими затратами. В дальнейшем триплетные ассоциаты могут трансформироваться через специфические переходные состояния (TS) в более прочные триплетные комплексы с более короткими по сравнению с ассоциатами разрыхлёнными триплетными связями ( $\sim 1.5-2.5\text{\AA}$ ), либо превращаться в новые триплетно возбуждённые молекулярные системы, например, олефины или ароматические молекулы. В зависимости от конкретной природы реакционной системы, термохимия таких трансформаций может значительно отличаться друг от друга, однако чаще всего они являются термодинамически равновесными, а их активационные барьеры лежат в пределах 15-17 ккал/моль ( $E_1^\ddagger \approx E_2^\ddagger$ ), то есть они преодолимы при комнатной температуре. Триплетные комплексы, в свою очередь, также являются весьма реакционноспособными и могут участвовать в целом спектре различных радикальных трансформаций. В качественном виде энергетика описанной начальной мультиплетной специфики бирадикальных реакционных систем представлена на рисунке 5.2.

В настоящей работе проводим квантово-химические исследования химической специфики мультиплетной инверсии посредством исследования энергетика элементарных актов триплетных реакционных систем, возникающей при первичной и последующих стадиях окислительного процесса с участием триплетной формы молекулярного кислорода ( $X^3\Sigma_g^-$  или  $^3O_2$ ) и простейших алканов и циклоалканов.

Речь будет идти о кислород-обусловленной триплетной стадии разрыва C–H связи. Именно такие типы взаимодействия представляют особый

интерес, так как они являются экспериментально подтверждёнными и, как ни странно, квантово-химически практически неописанными. Следует отметить, что в рамках этого направления также будет описана и триплетная специфика взаимодействия разных радикалов, присущая элементарным актам вторичных окислительных процессов.

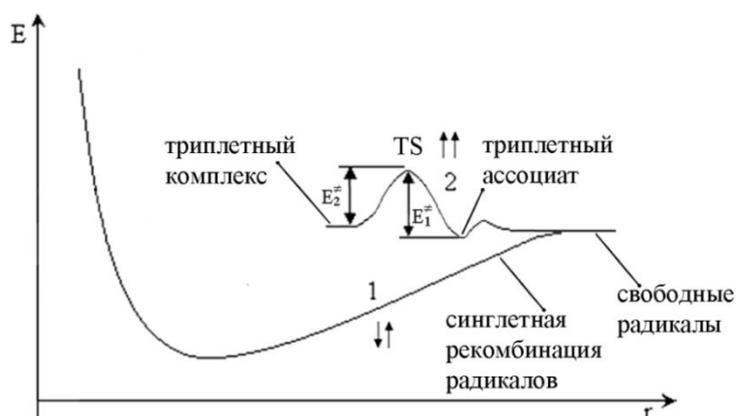


Рисунок 5.2 - Зависимость потенциальной энергии  $E$  от межъядерного расстояния  $r$  для реакционной системы из двух радикалов, имеющих в  $\square$ - или в  $\square$ -позиции ненасыщенные связи и/или заместители, содержащие неподелённые пары электронов: 1 – безбарьерное образование ковалентной (сигма) связи; 2 – термодинамически равновесное формирование связей в триплетном состоянии, имеющих активационные барьеры, преодолимые при комнатной температуре. Здесь  $E_1^\ddagger$  и  $E_2^\ddagger$  – соответственно энергии активации прямого и обратного направления триплетного элементарного акта, TS – переходное состояние.

Обычно взаимодействие углеводородов с кислородом записывают следующими основными уравнениями реакции [184]:



здесь  $Q$  – эндотермический тепловой эффект реакции.

## 5.1 Элементарные акты первой стадии процесса окисления углеводородов

Моделируемые реакционные системы первой стадии окислительного процесса представлены на рисунках 5.3-5.7, соответствующие им расчётные и термодинамические параметры приведены в таблице 5.1. Активационные характеристики реакционных систем представлены в виде энтальпий активации и активационных энергий Гиббса. Термохимические характеристики приводятся для обычных условий ( $P = 1$  атм,  $T = 25$  °С). Термохимические характеристики при температурах 100-120 °С, имеющие место в СКФ-условиях, пока не обсуждаются, так как в данной работе пытаемся выяснить сами типы возможных и гипотетических окислительных трансформаций наиболее характеристичных алканов, а их более строгое сравнительное описание будет возможным только при наличии более широкого гомологического представления.

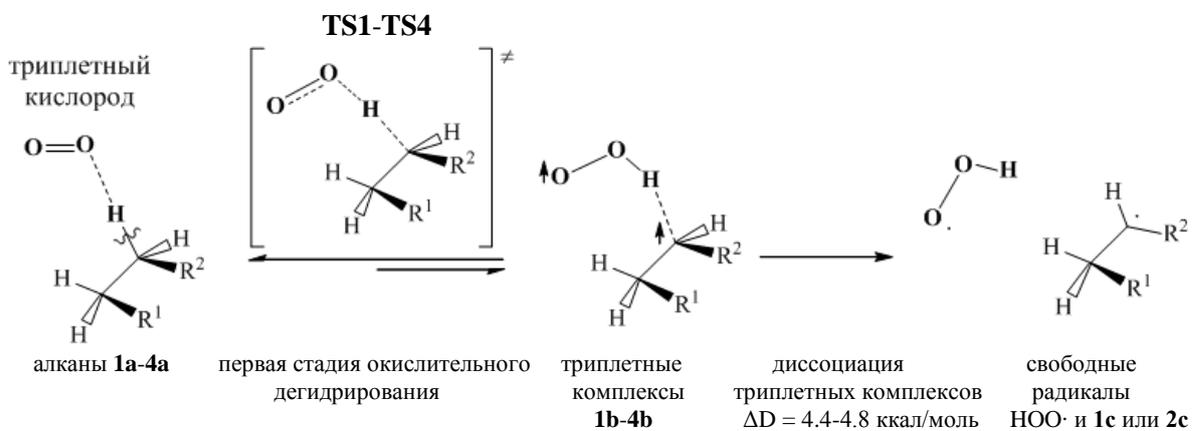
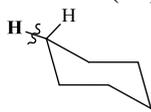


Рисунок 5.3 - Элементарные акты взаимодействия алканов 1a-4a с триплетной формой молекулярного кислорода ( $^3\text{O}_2$ ):  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  (1a, 1b, 1c), TS1;  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$  (2a, 2b, 2c), TS2;  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$  (3a, 3b), TS3;  $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$  (4a, 4b), TS4

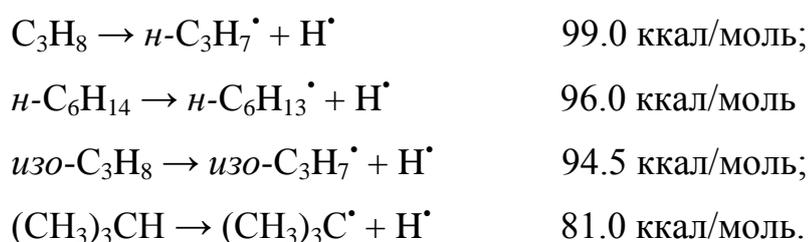
Таблица 5.1 - Расчётные термодинамические параметры (в ккал/моль) реакционных систем, соответствующих схемам 1-4, в обычных условиях ( $P = 1$  атм,  $T = 25$  °C) в приближении DFT метода с функционалом плотности B3LYP/6-311++G(df,p)

Наименование исходного соединения (номер), TS заместители		Прямое направление реакции		Обратное направление реакции		Энтальпия и свободная энергия реакции	
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta G^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger_{-}$	$\Delta G^\ddagger_{-}$	$\Delta\Delta H$	$\Delta\Delta G$
<i>n</i> -пропан (1a), TS1 CH <sub>3</sub>	H	44.7	49.0	2.3	4.6	42.4	44.4
пропан (2a), TS2 H	CH <sub>3</sub>	39.0	43.7	1.7	4.2	37.3	39.5
бутан (3a), TS3 CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	38.8	43.5	1.8	4.3	37.0	39.1
гексан (4a), TS4 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	39.0	43.8	1.7	2.0	37.3	41.8
циклогексан (5a), TS5 		21.9	24.7	3.1	5.7	18.8	19.0
триплетный ассоциат пропила и HOO· (1d), TS6		16.0	19.7	46.7	46.8	-30.7	-27.1
триплетный ассоциат 2-пропила и HOO· (2d), TS7		14.4	18.8	43.7	43.1	-29.2	-24.3
H <sub>2</sub> O + гидропероксид пропана (1f), TS8		30.4	34.8	98.2	103.4	-67.7	-68.5
H <sub>2</sub> O + 2-гидропероксид пропана (2f), TS9		31.5	35.5	103.8	109.3	-72.3	-73.7

На рисунках 5.3 и 5.4 изображены элементарные акты взаимодействия триплетной формы молекулярного кислорода ( $^3O_2$ ) с первичными и вторичными C–H связями таких предельных алканов как пропан, соответственно с участием в реакции его первичной C–H (1a) и вторичной C–H связи (2a), бутан (3a), гексан (4a) и циклогексан (5a) (для последних исследованы взаимодействия вторичных C–H связей). Как видно из рисунка 5.3 и энергетики рассмотренных элементарных актов, представленных в таблице 5.1 при взаимодействии алканов с  $^3O_2$  во всех случаях имеет место сильно эндотермическая реакция радикального расщепления C–H связи ( $\Delta\Delta H = 37.06-42.41$  ккал/моль), сопровождающаяся образованием

гидропероксильного радикала и соответствующего алкильного радикала, ассоциатно связанных посредством водородной связи, то есть в виде триплетных ассоциатных комплексов 1b-4b. При этом исходные реакционные системы “ $^3\text{O}_2$  – алкан” характеризуются очень слабой ассоциатной водородной связью  $\text{O}=\text{O}\dots\text{H}-\text{C}$ , лежащей примерно в пределах 2.90-3.30 Å, что позволило нам разделить обозначение пропана на 1a и 2a по типу ассоциатной ориентации, а также рассматривать в вычислениях данную реакцию, как реакцию первого порядка, что существенно упрощает интерпретацию энергетической специфики.

Таким образом, анализ активационной специфики, приведённой в таблице 5.1, показывает, что радикальный разрыв С–Н связи ациклических алканов при взаимодействии с  $^3\text{O}_2$  практически полностью термодинамически сдвинут в сторону исходного состояния реакционной системы, так как величины энтальпий активаций прямого и обратного направлений элементарных актов отличаются друг от друга примерно в 15-17 раз. При этом наблюдается ожидаемое снижение активационных значений для прямого направления реакции кислород-обусловленного отрыва атома водорода от С–Н связи при переходе от первичного к вторичному атому углерода. На примере пропана такое снижение составляет 5.68 ккал/моль. Эта закономерность совпадает с известной тенденцией снижения энергии гомолитического разрыва С–Н связи (прочности связи или энергии диссоциации  $D_{\text{C-H}}$ ) в ряду первичный – вторичный – третичный углерод [185]:



Однако при этом необходимо учитывать, что, не смотря на симбатность изменения описанных энергетических характеристик, радикальная диссоциация

C–H связи относятся больше к процессам пиролиза, чем к окислительным процессам, хотя в условиях горения на каких-то этапах окислительных трансформаций она может рассматриваться как одно из возможных реакционных направлений. Но в нашем случае для первичной стадии окислительного процесса энтальпия активации прямого направления реакции радикального отрыва атома водорода для таких алканов, как пропан (1a,b), бутан (2a), гексан (3a), более чем в 2 раза ниже, чем для энергии простого гомолитического разрыва C–H связи. Тем не менее, это достаточно большие активационные барьеры. В сочетании с чрезвычайно низкими значениями энтальпий активации для обратного направления данных реакций, лежащих в пределах 1.72-2.35 ккал/моль, это означает, что для таких реакций, при изначальном отсутствии радикальных инициаторов реакций, должны наблюдаться значительные индукционные периоды ( $t_{инд}$ ), а специфика эффективного окислительного процесса должна определяться набором последующих радикальных взаимодействий.

В современных источниках индукционный период реакций окисления углеводородов в жидкой фазе описывается дифференциальными уравнениями [184]. Отмечается, что начальный период протекания реакции характеризуется очень медленным накоплением гидроперекиси и называется индукционным. С ростом температуры развитие реакции происходит более активно, что приводит к уменьшению индукционного периода. Показано, что величина индукционного периода может изменяться на порядки при повышении температуры от 60 до 90 °C при изменении точности  $\delta$ :

$$\left| \sqrt{[ROOH]} - \frac{k_2 \sqrt{k_3}}{2\sqrt{k_6}} [RH] \cdot t \right| \leq \delta$$

где  $k_2$  – константа реакции  $R^\bullet + O_2 \rightarrow RO_2^\bullet$ ;  
 $k_2$  – константа реакции  $ROOH \rightarrow RO^\bullet + HO^\bullet$ ;  
 $k_2$  – константа реакции  $RO_2^\bullet + RO_2^\bullet \rightarrow$   
 $\rightarrow$ молекулярные продукты.

$\delta$	$t_{инд}$	
	T = 60 °C	T = 90 °C
$5 \cdot 10^{-4}$	1739 ч $\approx$ 72.5 сут.	13.3 мин.
$8 \cdot 10^{-4}$	3950 ч $\approx$ 165 сут.	48.5 ч
$10^{-3}$	5435 ч $\approx$ 226 сут.	83.3 ч

Недостатком таких вычислений является то, что элементарные акты (стадии) такого окислительного процесса не могут считаться безусловно доказанными до тех пор, пока они не получат квантово-химического подтверждения, кроме того, при этом не учитывается должным образом первая стадия зарождения цепи. Здесь речь о кинетическом сопротивлении стадии зарождения цепного радикального процесса. Между тем, как видно из полученных нами квантово-химических данных, именно первичный элементарный акт (рисунок 5.3) должен оказывать наибольшее термодинамическое сопротивление стадии зарождения цепного радикального процесса, то есть быть лимитирующим процессом в начальный период реакции.

Отсутствие по разным причинам квантово-химических описаний элементарных актов, вынуждало исследователей искать эмпирические и, соответственно, лишь качественно описывающие энергетическую специфику вычислительные модели, одной из которых является модель пересекающихся парабол (ПП), разработанная Денисовым Е.Т. на базе широкого спектра кинетических экспериментов. В этом приближении параболическая модель трактуется как результат пересечения двух параболических потенциальных кривых в координатах “амплитуда валентных колебаний, образующих связь – потенциальная энергия”. Этот способ был использован для анализа энергий активации разнообразных реакций радикального отрыва, в том числе и для оценки энергий активации окислительных процессов. Однако модель ПП базируется опять-таки на данных кинетических экспериментов, которые описывают лишь обобщённую кинетическую специфику, помимо этого, у неё имеются существенные теоретические допущения. Согласно [184-185] энергия активации реакции (1) равна её эндотермичности:  $E^{\ddagger} \approx Q$ , которая зависит от прочности R–H связи:  $Q = D_{R-H} - 52.82$  ккал/моль = 42.07 ккал/моль для метиленовой группы парафина (здесь 52.82 ккал/моль – энергия образования связи H–O<sub>2</sub>). Утверждается, что для таких реакций предэкспоненциальный

множитель  $A \approx 10^8-10^{13}$  литр/моль·с и, такая реакция, в отсутствие инициаторов, хотя и медленно, но протекает при 100-200 °С. В этой информации для нас представляет интерес величина энергии активации, вычисленная в модели ПП. Она на 2.37 ккал/моль выше по сравнению с вычисленным нами значением, то есть ровно на величину значения энергии активации обратного направления реакции. С учётом того, что нам удалось локализовать переходные состояния элементарного акта первичного окисления алканов, в нашем случае значение  $E^\ddagger$  естественно не равно  $Q$ , что, безусловно, является более выверенным результатом. Как будет показано в наших последующих публикациях, примерная эквивалентность энергии активации и теплового эффекта практически во всех случаях, кроме алканов, кардинальным образом не соблюдается.

С другой стороны, некоторые циклические алканы по своей реакционной способности существенно отличаются от своих ациклических аналогов. Это в полной мере относится к реакции окисления циклогексана (5a). Так, исследованный нами элементарный акт взаимодействия (5a) с триплетной формой молекулярного кислорода ( $^3O_2$ ) (рисунок 5.4) показывает достаточно маленькое значение энтальпии активации ( $\Delta H^\ddagger = 21.99$  ккал/моль) для прямого направления реакции, что примерно в 1.77 раза меньше значение соответствующей энтальпии активации реакции  $^3O_2$  с участием вторичной С–Н связи пропана.

Дальнейшие исследования показали, что описанные нами триплетные ассоциатные комплексы, например, 1b-2b подвержены низкобарьерной ассоциатной трансформации, сопровождающейся образованием других ассоциатных триплетных форм, например, 1d, 2d (рисунок 5.5) или могут диссоциировать с образованием соответствующих неассоциированных, то есть свободных пар таких радикалов, как гидропероксильный радикал и соответствующий алкильный радикал, например, 1c или 2c.

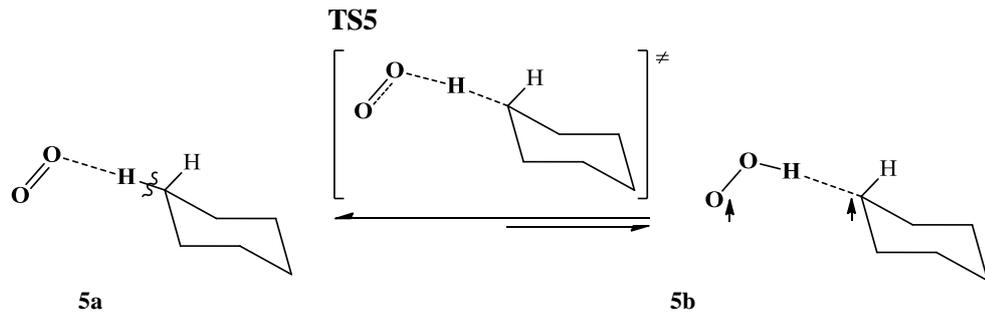


Рисунок 5.4 - Элементарный акт взаимодействия циклогексана (5a) с триплетной формой молекулярного кислорода ( $^3\text{O}_2$ )

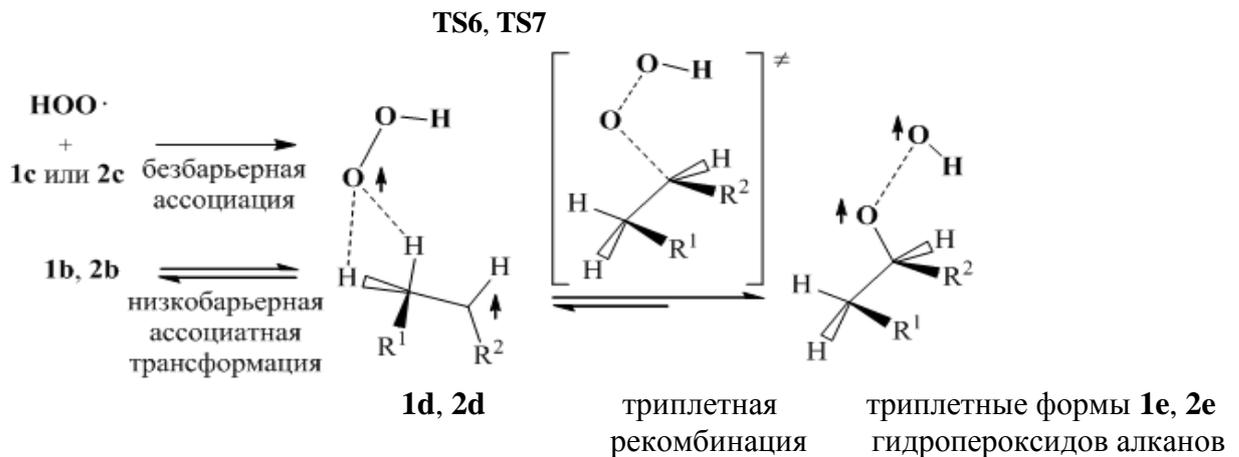


Рисунок 5.5 - Элементарные акты триплетных трансформаций ассоциатов  $\text{HO}_2\cdot$  и соответствующих алкилов 1c, 2c:  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$  (1d, 1e), TS5;  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$  (2d, 2e), TS6

В данном случае диссоциация триплетных комплексов протекает безбарьерно, то есть с увеличением потенциальной энергии системы, энергия диссоциации  $\Delta D = 4.4\text{-}4.8$  ккал/моль. То есть, в случае, если свободные радикалы вероятностным образом ориентируются при сближении триплетным способом, то их реакция будет безбарьерной и слабо экзотермической. С первого взгляда можно сказать, что наблюдаемые малые значения диссоциации, сопоставимые с тепловым движением при комнатной температуре, вряд ли могут оказывать какое-то специфическое влияние на общую картину трансформаций, что согласуется с общепринятой теорией реакционной способности радикалов. Однако такой вывод будет ошибочным. Об этом свидетельствует возможность продолжения триплетного

реакционного пути согласно рисунку 5.5, соответствующего достаточно экзотермической ( $\Delta\Delta H = -29.25 - -30.77$  ккал/моль) триплетной рекомбинации алкильных радикалов и гидропероксильного радикала по его кислородцентрированной части. Продуктами такой рекомбинации являются триплетные формы гидропероксидов алканов, например, структуры 1e, 2e, в которых имеет место достаточно разрыхлённая триплетная O---O с длиной 2.20-2.23 Å, что на ~0.72-0.77 Å, больше таковой в синглетном состоянии. Иными словами, при такой экзотермичности процесса и структуре триплетных продуктов, можно говорить о том, что мы описали до сих пор никем не учитываемый новый реакционный путь радикальных процессов. Очевидно, что формируемые таким образом триплетные формы гидропероксидов алканов могут вступать в различные реакции как самостоятельно, так и легко диссоциировать на гидроксил-радикал и соответствующий алкоксильный радикал, которые также будут активно реагировать с органическим субстратом.

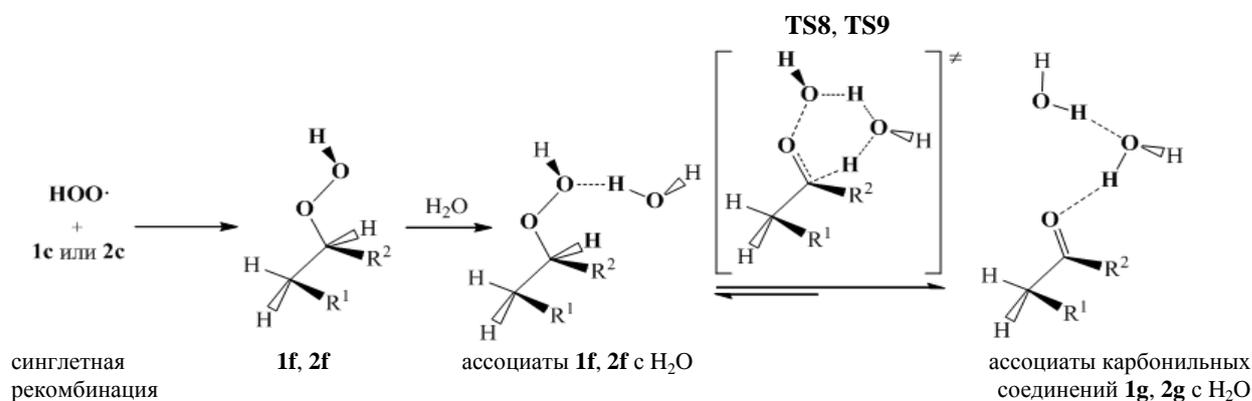


Рисунок 5.6 - Элементарные акты синглетных гидратно обусловленных гидропероксид-карбонильных трансформаций гидропероксидов алканов 1f, 2f: R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H (1f, 1g, 1c), TS7; R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (2f, 2g, 2c), TS8

С другой стороны, ориентация по синглетному типу таких свободных пар радикалов, как гидропероксильный радикал и соответствующий алкильный радикал, например, 1c или 2c при вероятностном столкновении, согласно нашим расчётам, приводит к безбарьерной синглетной рекомбинации радикалов, сопровождаемой образованием гидропероксидов

1f, 2f (рис. 5.6) и чрезвычайно большим экзотермическим эффектам, что делает это реакционное направление одним из самых важных. Однако в нашем случае важно было разобраться как образующиеся гидропероксиды могут реагировать в дальнейшем. Одним из самых важных направлений является, с нашей точки зрения, являются синглетные гидратно обусловленные гидропер-оксид-карбонильные трансформации гидропероксидов алканов. Для таких типов реакции наблюдается также чрезвычайно высокий экзотермический эффект ( $\Delta H = -67.79$  и  $-72.32$  ккал/моль, соответственно), сопровождающийся энтальпией активации прямого направления реакции ( $\Delta H^\ddagger = 30.48$  и  $31.54$  ккал/моль, соответственно), что является несколько меньшей в сравнении с первичной реакцией окисления (сравни энергетику TS1 и TS2) и образованием таких карбонильных соединений как альдегид и кетон.

Как свидетельствуют наши исследования, данные триплетные комплексы не формируют активационного барьера с увеличением длины водородной связи, но их разрушение возможно за счёт диссоциации. Для водородной связи это достаточно много, однако в абсолютных значениях это небольшие величины и конечно такие процессы распада триплетного комплекса на независимые друг от друга пары радикалов будут иметь место. В этих случаях, к дальнейшим типам их взаимодействий будет применима известная из литературы логика цепных радикальных реакций. Однако с очевидностью любые другие альтернативные трансформации с активационными барьерами, не превышающими значения энергии активации первичного взаимодействия C–H связей с  $^3\text{O}_2$ , также будут давать вклад в реакционную специфику окислительных процессов. И в этом смысле обнаруженные нами триплетные реакционные пути реакций являются тем недостающим звеном в теории реакционной способности, которое в состоянии объяснить многие, ранее не поддающиеся интерпретации данные экспериментов [186].

## Выводы по пятой главе

1. Впервые методом DFT, с функционалом плотности B3LYP с базисным набором 6-311++g(df,p) изучены первичные и последующие стадии окисления модельных ациклических и циклических алканов.

2. На примере рассмотрения циклогексана можно утверждать, что присутствие в молекулярной структуре метиленовой группы в сочетании с определённым стерическим напряжением, будет приводить к активации первичного окислительного процесса.

3. Показано, что для всех элементарных актов первичного окисления алканов, продуктом прямого направления реакции является не свободная пара радикалов, а триплетный водородный комплекс с ярко выраженной водородной связью между гидропероксильным радикалом и радикальной формой соответствующего углеводорода.

4. Показано, что в окислительных процессах имеет место ранее не учитываемое достаточно экзотермическое направление реакции, соответствующее триплетной рекомбинации алкильных радикалов и гидропероксильного радикала по его кислородцентрированной части. Продуктами такой рекомбинации являются триплетные формы гидропероксидов алканов в которых имеет место достаточно разрыхлённая триплетная O---O связь с длиной 2.20-2.23 Å, что на ~0.72-0.77 Å, больше таковой в синглетном состоянии.

5. По данным квантово-химических DFT расчётов радикальный разрыв C–H связи ациклических и циклических алканов при взаимодействии с  $^3\text{O}_2$  практически полностью термодинамически сдвинут в сторону исходного состояния реакционной системы. Такая энергетика первичных окислительных актов объясняет крайне низкую реакционную способность предельных алканов в сравнении с асфальтовыми структурными фрагментами, в условиях технологии СКФ экстракции тяжёлых нефтей и асфальтенов пропан-бутановой смесью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Определен состав асфальтосмолопарафиновых отложений, используемых в работе. Установлено, что основную долю углеводородной фазы составляют тяжелые парафины такие как, н-тетрадекан, н-гексадекан и ароматические углеводороды (бифенил и др).

2) Экспериментально определены характеристики фазовых равновесий систем «СО<sub>2</sub> - н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-тетрадекан», «пропан/бутан - н-гексадекан», «пропан/бутан - бифенил» в широком интервале температур и давлений. Установлено, что исследованные системы принадлежит к фазовому поведению первого типа (классификация D.F. Williams). Характеристики фазового равновесия «жидкость – пар» для данных систем по факту представлены лишь бинодалями, в итоге формирующими некую непрерывную критическую кривую. Такое фазовое поведение объясняется сильной взаимной растворимостью пропана и пропан/бутановой смеси с парафинами и ароматическим углеводородами. Результаты экспериментальных исследований описаны уравнениями состояния PC-SAFT и Пенга-Робинсона. Установлено, что уравнение состояния Пенга-Робинсона точнее оценивает данные фазового равновесия «жидкость – пар» и окологкритическую область.

3) Определены динамическая вязкость и плотность АСПО. Установлена линейная зависимость плотности от температуры. Значения вязкости АСПО кратно уменьшаются (почти в 4 раза) при повышении температуры от 333,15 К до 385,32 К.

4) Разработана методика и реализован СКФ экстракционный процесс для очистки скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием н-гексана, СК СО<sub>2</sub> и пропан/бутановой смеси в жидком и СКФ состоянии при одинаковых значениях приведенных параметров ( $\pi=P/P_K=2,3$ ;  $\tau=T/T_K=1,12$ ) согласно закону соответственных состояний. Установлено, что эффективность СКФ экстракционного процесса с

пропан/бутановым экстрагентом превосходит возможности: жидкостного экстракционного процесса с н-гексаном в 3 раза, жидкостной экстракции с пропан/бутановым экстрагентом ( $P=4$  МПа и  $T=373$  К) в 2 раза и СК- $\text{CO}_2$  экстракционного процесса в 9 раз. Получены новые экспериментальные данные по экстракции углеводородов из АСПО в интервале температур (398-433) К и в диапазоне давлений (5-13) МПа.

5) Определена кинетика выхода углеводородов из АСПО в процессе СК пропан/бутановой экстракции при различных термодинамических условиях. Установлено, что с ростом давления, при прочих равных условиях, выход экстракта увеличивается, а с ростом температуры наоборот происходит снижение выхода.

б) По данным квантово-химических DFT расчётов установлено, что радикальный разрыв С–Н связи в ациклических и циклических алканах при взаимодействии с  $^3\text{O}_2$  практически полностью термодинамически сдвинут в сторону исходного состояния реакционной системы. Этот факт объясняет крайне низкую реакционную способность предельных алканов по сравнению с асфальтеновыми структурными фрагментами в условиях технологии СКФ экстракции тяжёлых нефтей и асфальтенов пропан-бутановой смесью.

**Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы исследования диссертационной работы.**

1) Создать базу данных по фазовым равновесиям систем «углеводород-пропан/бутановая смесь» в широком интервале температур и давлений.

2) Математическое моделирование процесса очистки скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием СК пропан/бутановой смеси применительно к условиям НКТ.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Иванова, Л.В. Асфальтосмолопарафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения / Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В.Н. Кошелев // Нефтегазовое дело. – 2011. – №1. – С. 268-284.
2. Персиянцев, М.Н. Добыча нефти в осложненных условиях. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2000. – 653 с.
3. Zevakin, N.I. Parafinootlozheniya v plastovykh usloviyakh gorizonta D1 Romashkinskogo mestorozhdeniya / N.I. Zevakin, R.Z. Mukhametshin // Sbornik nauchnykh trudov TatNiPiNef't' (Paraffin deposits in formation conditions of horizon D1 Romashkinskoye field: Proceedings of TatNiPiNef't) VNIIOEG, – 2008.
4. Шарифуллин, А. В. Состав и структура асфальтено-смолопарафиновых отложений Татарстана / А. В. Шарифуллин, Л. Р. Байбекова, Р. Ф. Хамидуллин // Технологии нефти и газа. – 2006. – № 4. – С. 34–41.
5. Mitroshin, A.V. Determination of the Minimum Measures in the Well to Prevent the Formation of Asphalt-Resin-Paraffin Deposits / A.V. Mitroshin // Journal of Petroleum and Mining Engineering. – 2021. – V.21. – №.2. – P. 94-100.
6. Sousa, A.L. Preventing and removing wax deposition inside vertical wells: A review / Sousa, A.L., Matos, H.A., Guerreiro, L.P. // J. Petrol. Explor. Prod. Tech. – 2019. – V. 9. – P. 2091–2107.
7. Глущенко, В.Н. Нефтепромысловая химия. Предупреждение и устранение асфальтеносмолопарафиновых отложений / В.Н. Глущенко, М.А. Силин, Ю.Г. Герин. – М.:Интерконтакт Наука, 2009. – 475 с.
8. Nguyen, V.T. A new approach to improving efficiency of gas-lift wells in the conditions of the formation of organic wax deposits in the Dragon field / VanThang Nguyen, M.K. Rogachev, A.N. Aleksandrov // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2020. – V. 10. – P.3663-3672.
9. Каменщиков, Ф.А. Тепловая депарафинизация скважин. –Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2005. – 254с

10. Modesty, E. Influencing factors governing paraffin wax deposition during crude production / E. Modesty, H.S. Al Salim, A. Azam // International Journal of Physical Sciences. – 2010. – V. 5. – is. 15. – P. 2351–2362.
11. Ghannam, M.T. Flow enhancement of medium-viscosity crude oil / M.T. Ghannam, N. Esmail // Petrol. Sci. Technol. – 2006. – V. 24. – С. 985.
12. Турбаков, М.С. Исследование моющей способности химических реагентов для удаления асфальтосмолопарафиновых отложений в скважинах / М.С. Турбаков, А.В. Митрошин, К.В. Андреев // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 8. – С. 104-108.
13. Гаврилюк, Ю.А. Опыт применения стеклопластиковых НКТ на месторождениях ОАО «Удмуртнефть» / Ю.А. Гаврилюк, А.А. Агафонов, Д.А. Назаров, В.К. Миллер // Научно-технический вестник НК «Роснефть». – 2014. – №1. – С. 44–48.
14. Гуськова, И.А. Анализ применения механических методов борьбы с асфальто-смоло-парафиновыми отложениями (АСПО) в ОАО «Татнефть» / И.А. Гуськова, Д.Р. Гильманова // Геология, география и глобальная энергия. - А.:ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный университет». – 2011. – №1. – С. 160-163.
15. Галонский, П. П. Борьба с парафином при добыче нефти. Теория и практика / П. П. Галонский. – М. : Гостоптехиздат, 1960. – 88 с.
16. Патент РФ №2331226 «Устройство для очистки колонны насосно-компрессорных труб (НКТ) нефтяных скважин от парафина, поршень и скребок в составе его, с вариантами».
17. Патент РФ №2396421 «Устройство для очистки нефтепромысловых труб от парафина».
18. Электронный ресурс. <https://nedrakam.nt-rt.ru/catalog/skrebki/>
19. Электронный ресурс. <https://nangs.org/news/technologies/v-aznakaevsknefti-razrabotali-novyy-metod-ochistki-nkt-ot-otlozheniy>
20. Электронный ресурс. <https://permneft-portal.ru/newspaper/articles/kak-mi-rehaem-problemu-aspo-56/>

21. Лесин, В.И. Магнитные депарафинизаторы нового поколения / В.И. Лесин // Изобретения и рацпредложения в нефтегазовой промышленности. – 2001. – N 1. – С. 18-20.
22. Электронный ресурс. <http://cut-service.ru/ru/skvazhiny-s-tyajeloj-neftyu/>
23. Злобин, А.А. Изучение механизма магнитной активации нефти для защиты добывающих скважин от асфальтеносмо-лопарафиновых отложений / А.А. Злобин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2017. – Т. 16. – No 1. – С. 49-63.
24. Ибрагимов Г.З., Сорокин В.А., Хисамутдинов Н.И. Химические реагенты для добычи нефти: справ. рабочего. – М.: Недра, 1986. – 240 с.
25. Гаврилюк, Ю.А. Опыт применения стеклопластиковых НКТ на месторождениях ОАО «Удмуртнефть» /Ю.А. Гаврилюк, А.А. Агафонов, Д.А. Назаров, В.К. Миллер // Научно-технический вестник ОАО НК «Роснефть». – 2014. – №1. – С.44–48.
26. Гумеров, Ф. М. Сверхкритические флюидные технологии / Ф. М. Гумеров. 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2023. – 656 с.
27. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Изд. «Гилем». Уфа. – 2002. – 672с.
28. Behar, E. Application des fluids supercritiques a la production d'hydrocarbures. Exploitation des gisements par recuperation assistee et applications diverses: petrole, sables, schistes, charbons./ E. Behar, P. Mikitenko // Revue de l'institut Francais du Petrole. – 1985. – №1. – P.33-49.
29. Жузе, Т.П. Сжатые газы как растворители. – М. Наука. 1974. –111с.
30. Жузе, Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. – М. Недра. –1981. – 165с.
31. James, G. Speight. Handbook of petroleum refining. Boca Raton : Taylor & Francis. –2017. – 705 p.
32. Гумеров, Ф.М. Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтяных шламов / Ф.М. Гумеров, В.Ф.

- Хайрутдинов, Т.Р. Ахметзянов, Ф.Р. Габитов, З.И. Зарипов, М.И. Фарахов, А.В. Мухутдинов // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. –2016. – Т. 11. –№ 2. – С. 75-83.
33. Хайрутдинов, В.Ф. Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтеносных песков / В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Ахметзянов, Ф.М. Гумеров, И.Ш. Хабриев, М.И. Фарахов // *Теоретические основы химической технологии*. – 2017. –Т. 51. – № 3. – С. 288-294.
34. Патент РФ № 2751711. Гумеров Ф.М., Фарахов М.И., Хайрутдинов В.Ф., Фарахов М.М. Способ переработки нефтяного шлама (варианты) дата регистрации 16.07.2021 г.
35. Marufuzzaman, M, Solubility and Diffusivity of Propane in Heavy Oil and Its Sara Fractions / M. Marufuzzaman, A. Henni // *The Canadian J. Chem. Eng.* – 2014. – V. 92. – P. 1421.
36. Самедова, Ф.И. Деасфальтизация тяжелого нефтяного остатка с использованием двухфазной системы «сверхкритический CO<sub>2</sub>—ионная жидкость» / Ф.И. Самедова, С.Ю. Рашидова, А.М. Касумова, А.Д. Кулиев // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. –2013. – Т. 8. – № 4. – С. 53.
37. McNHugh, Krukonis V.J. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. (2nd Ed.). Butterworth-Heinemann, Amsterdam. 1994.
38. Extraction of contaminated soils by supercritical carbon dioxide. Eureka Project. EU 948.
39. Curtis, C. Remediation of petroleum-contaminated soil / C. Curtis, A. Ferguson, T. Hall, S. Hollovay, G. Jellen, B. Quarles, E. Wright // *Razorback Remediators, Incorporated. University of Arkansas. Task 5. March 19. 2002. 21p.*
40. Анисимов, М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М. Наука. – 1987. – 272с.
41. Cox, K.R. Physical property needs in industry / K.R. Cox // *Fluid Phase Equil.* – 1993. – V. 82. – P. 15-26.
42. Khairutdinov, V.F. VLE measurements of biphenyl in supercritical binary mixture of (0.527propane/0.473n-butane) / V.F. Khairutdinov, I.S. Khabriev, T.R.

Akhmetzyanov, F.M. Gumerov, I.Z. Salikhov, I.M. Abdulagatov // Journal of Molecular Liquids. – 2021. –342. – 117541.

43. Pruess, K. On the feasibility of using supercritical CO<sub>2</sub> as heat transmission fluid in an engineered hot dry rock geothermal system / K. Pruess, M. Azaroual // in: Proc. 31th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford, California, 2006. January 30-February 1, SGP-TR-179.

44. Kiran, E. Supercritical Fluids Fundamentals for Application / E. Kiran, J.M.H. LeveltSengers // NATO, – vol. 273, ASI Ser., –1993.

45. Gornert, M. Phase-equilibrium measurement and modeling of the PMMA/MMA/carbon dioxide ternary system / M. Gornert, G. Sadowski // J. Supercrit. Fluids. – 2008. – P. 218-225.

46. Raghavan, R. Depletion performance of gas-condensate reservoirs / R. Raghavan, J.R. Jones // J. Petrol. Technol. – 1996. – P. 725-731.

47. Khairutdinov, V.F. Extraction of hydrocarbons from oil emulsions with the use of a supercritical fluid extraction process with propane-butane extractant / Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Zaripov Z.I., Akhmetzyanov T.R., Farakhov M.I., Truong H.N. // Petroleum Science and Technology. – 2019. –Т. 37. – № 3. – P. 290-295.

48. Хайрутдинов, В.Ф. Сверхкритическая флюидная пропан-бутановая экстракционная обработка нефтеносных песков / В.Ф. Хайрутдинов, Т.Р. Ахметзянов, Ф.М. Гумеров, И.Ш. Хабриев, М.И. Фарахов // Теоретические основы химической технологии. – 2017. –Т. 51. – № 3. – С. 288-294.

49. Хайрутдинов, В.Ф. Очистка устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием СК пропан/бутановой смеси / В.Ф. Хайрутдинов, И.З. Салихов, Ф.М. Гумеров, Л.Ю. Яруллин, М.И. Фарахов. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2021. – Т. 16. – № 2. – С. 51-56.

50. Гумеров, Ф.М.. Дополнительное условие эффективности сверхкритического флюидного экстракционного процесса / Ф.М. Гумеров,

- В.Ф. Хайрутдинов, З.И. Зарипов // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55. – № 3. – С. 273-285.
51. Kiselev, S.B. An improved parametric crossover model for the thermodynamic properties of fluids in the critical region / S.B. Kiselev, J.V. Sengers // *Int. J. Thermophys.* – 1993. – V.14. – P. 1–32.
52. Anisimov, M.A. Crossover approach to global critical phenomena in fluids / M.A. Anisimov, S.B. Kiselev, J.V. Sengers, S. Tang // *Physica A.* – 1992. – V. 188. – P. 487–525.
53. Belyakov, M. Yu. Crossover Leung-Griffiths model and the phase behavior of binary mixtures with and without chemical reaction / M. Yu. Belyakov, S.B. Kiselev, J.C. Rainwater // *Fluid Phase Equilib.* – 1998. – V. 151. – P. 439–449.
54. Levelt Sengers, J.M.H. Thermodynamic behavior of supercritical fluid mixtures / J.M.H. Levelt Sengers, G. Morrison, G. Nielson, R.F. Chang, C.M. Everhart // *Int. J. Thermophys.* – 1986. – V. 7. – P. 231–243.
55. Chang, R.F. The critical dilemma of dilute mixtures / R.F. Chang, G. Morrison, J.M.H. Levelt Sengers // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 3389–3391.
56. Levelt Sengers, J.M.H. Solubility near the solvent's critical point / J.M.H. Levelt // *J. Supercritical Fluids.* – 1991. – V.4. – P. 215–222.
57. Harvey, A.H. Unified description of infinite-dilution thermodynamic properties of aqueous solutions / A.H. Harvey, J.M.H. Levelt Sengers // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V.95. – P. 932–937.
58. Levelt Sengers, J.M.H. Thermodynamics of solutions near the solvent's critical point, in: J.F. Ely, T.J. Bruno (Eds.), *Supercritical Fluid Technology*, CRC Press, Boca Raton, FL, – 1991 – 56 p.
59. J.M.H. Levelt Sengers, E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers (Eds.), *Supercritical Fluids: Fundamentals for Applications*, Kluwer, Dordrecht, 1994 – p. 3–38.
60. Harvey, A.H. Correlation of aqueous Henry's constant from 0 °C to the critical point / A.H. Harvey, J.M.H. Levelt Sengers // *AIChEJ* – 1990. – V. 36– P. 539–546.

61. Japas, M.L., Gas solubility and Henry's law near the solvents critical point / M.L. Japas, J.M.H. Levelt Sengers // *AIChEJ* – 1989. – V. 35. – P. 705–713.
62. Hicks, C.P. The gas-liquid critical properties of binary mixtures / Hicks C.P., Young C.L. // *Chem. Rev.* – 1975. – V. 75. – P. 119-175.
63. Konynenburg, H. V. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures / H.V. Konynenburg, R.L. Scott // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* –1980. – 298. – P. 495–540.
64. Roswlinson, J.S., F.L. Swinton Liquids and liquid mixtures // 3rd Ed., Butterworths, London. – London : 1982.
65. Williams, D. F. Extraction with supercritical gases / D.F. Williams // *J. Chem. Eng. Science.* – 1981. – V.36. – №11. – P. 1769-1788.
66. Cismondi, M. Phase equilibria of CO<sub>2</sub> + n-alkane binary systems in wide ranges of conditions: development of predictive correlations based on cubic mixing rules / M. Cismondi, S.B. Rodríguez-Reartes, J.M. Milanesio, M.S. Zabaloy // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – 51. – P. 6232–6250.
67. Bartle, K.D. Solubilities of Solids and Liquids of Low Volatility in Supercritical Carbon Dioxide / K.D. Bartle, A.A. Klifford, S.A. Jafar, G.F. Shilstone // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* –1991. – V. 20. –№4. – P. 713.
68. Гумеров, Ф.М. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова // Казань: Изд. «ФЭН», – 2007. – 336 с.
69. Williams, D.F. Extraction with supercritical gases / D.F. Williams // *Chem. Eng. Sci.* – 1981. – V. 36. – №11. – P. 1769.
70. Dohrn, R. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988–1993) / R. Dohrn, G. Brunner // *Fluid Phase Equilibria.* – 1995. –V. 106. –№11. – P. 213.
71. Dohrn, R. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000–2004) / R. Dohrn, S. Peper, José M.S. Fonseca. // *Fluid Phase Equilibria.* – 2010. – V. 288. – P. 1–54.

72. José, M.S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008) / M.S. José Fonseca, Ralf Dohrn // *Fluid Phase Equilibria*. – 2011. – V. 300. – P. 1–69.
73. Патент на изобретение № 2703613 RU (2019) «Способ измерения растворимости вещества в растворителе, находящемся в сверхкритическом флюидном состоянии», Яруллин Л.Ю., Габитов Ф.Р., Хайрутдинов В.Ф. и др.
74. Secuianu, C. High-pressure vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibria in the carbon dioxide+ 1-heptanol system / C. Secuianu, V. Feroiu, D. Geana. // *Fluid Phase Equilib.* – 2008. – V. 270. – P. 109–115.
75. Galicia-Luna, L.A. New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor–Liquid Equilibria of Mixtures and of Accurate Critical Pressures / L.A. Galicia-Luna, A.Ortega-Rodriguez, D. Richon // *J. Chem. Eng.* – 2000. – V.45. – C. 253-268.
76. Mulamba, M. T. Isothermal Vapour-Liquid Equilibrium (VLE) and Vapour-Liquid-Liquid Equilibrium Data For Two Binary Systems Containing Perfluorohexane with Carbon Monoxide and Hydrogen Sulfide at (293, 313 and 333) K / Mulamba Marc Tshibangu, Alain Valtz, Caleb Narasigadu, Christophe Coquelet, Deresh Ramjugernath.// *J. Chem. Eng. Data*. – 2015. – 60. – P. 2461–2468.
77. Margon, V. Phase equilibria of binary, ternary and quaternary systems for polymerization/depolymerization of polycarbonate / V. Margon, U.S. Agarwal, C.J. Peters, G. de Wit, C. Bailly, J.M.N. van Kasteren, P.J. Lemstra // *J. Supercrit. Fluids*. – 2005. – V. 34. – P. 309–321.
78. Kato, R. Vapor–liquid equilibria and critical loci of binary and ternary systems composed of  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HF}_5$  and  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$  / R. Kato, H. Nishiumi // *Fluid Phase Equilib.* – 2006. – V. 249. – P. 140–146.
79. Ruffine, L. Measurements of the Multiphase Equilibrium of Mixtures Containing Methane, Ethane, Propane, Butane, Methanol, and Carbon Dioxide / L. Ruffine, A. Barreau, I. Brunella, P. Mougín, J. Jose.// *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44. – P. 8387–8392.

80. Serebnynska, D. High-Pressure Vapor–Liquid Equilibria for CO<sub>2</sub> + Hexanal at (323.15, 353.15, and 383.15) K / D. Serebnynska, G. Ullrich, G. Wiegand, N. Dahmen, E. Dinjus // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52. – P. 2284–2287.
81. Ho, Q.N. Measurement of vapor liquid equilibria for the binary mixture of propylene-propane / Q.N. Ho, K.S. Yoo, B.G. Lee, J.S. Lim // *Fluid Phase Equilib.* – 2006. – V. 245. – P. 63–70.
82. Freitag, J. Experimental data and correlation results for the partitioning of 2,5-hexanediol and 2,5-hexanedione to high-pressure liquid phases of the (ethene+water+2-propanol) system J. Freitag, D. Tuma, G. Maurer // *J. Supercrit. Fluids.* – 2007. – V. 41. – P. 227–237.
83. Missopolinou, D. Phase Compositions and Saturated Densities for the Binary System of Carbon Dioxide with 2-ethoxyethanol D. Missopolinou / I. Tsivintzelis, C.G. Panayiotou // *Fluid Phase Equilib.* – 2005. – V. 238. – P. 204–209.
84. Ruffine, L. New Apparatus for Low-Temperature Investigations: Measurements of the Multiphase Equilibrium of Mixtures Containing Methane, Ethane, Propane, Butane, Methanol, and Carbon Dioxide / L. Ruffine, A. Barreau, I. Brunella, P. Mougin, J. Jose // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44. – P. 8387–8392.
85. Iwai, Y. Entrainer effect of ethanol on high-pressure vapor-liquid equilibria for supercritical carbon dioxide + limonene + linalool system Y. Iwai, M. Ichimoto, S. Takada, S. Okuda, Y. Arai // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – V. 50. – P. 1844–1847.
86. Luo, J. Solubility of Methane in Tetrahydrofuran + Ethanol at High Pressures / J. Luo, Y. Yuan, M. Liu // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – V. 53. – P. 1688–1690.
87. Sherman, G. A Static Method Coupled with Gravimetric Analysis for the Determination of Solubilities of Solids in Supercritical Carbon Dioxide G. Sherman, S. Shenoy, R.A. Weiss, C. Erkey // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – V. 39. – P. 846-848.

88. vanDerKraan, M. Novel Process to Enhance the Dyeability of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide / M. vanDerKraan, M.V. FernandezCid, G.F. Woerlee, W.J.T. Veugelers, G.J. Witkamp // *Text. Res. J.* – 2007. – V. 77. – P. 550–558.
89. Liu, Z.T. Solubilities of AOT Analogues Surfactants in Supercritical CO<sub>2</sub> and HFC-134a Fluids / Z.T. Liu, J. Wu, L. Liu, C. Sun, L. Song, Z. Gao, W. Dong, J. Lu // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – V. 51. – P. 1761–1768.
90. Filardo, G. Peracetylated  $\beta$ -cyclodextrin as solubilizer of arylphosphines in supercritical carbon dioxide / G. Filardo, M.D. Blasi, A. Galia, A. Ponchel, H. Bricout, A.D. Sayede, E. Monflier // *J. Supercrit. Fluids.* – 2006. – V. 36. – P. 173–181.
91. Duarte, A.R. Sorption and diffusion of dense carbon dioxide in a biocompatible polymer / A.R. Duarte, C. Martins, P. Coimbra, M.H.M. Gil, H.C. de Sousa, C.M.M. Duarte // *J. Supercrit. Fluids.* – 2006. – V. 38. – P. 392–398.
92. Faridi, N. Solubility measurements of blowing agents in polyethylene terephthalate / N. Faridi, D.B. Todd // *J. Cell. Plast.* – 2007. – V. 43. – P. 345–356.
93. Ruivo, R.M. High Pressure Phase Equilibria of the Ternary System Oleic Acid / Squalene / R.M. Ruivo, R.M. Couto, P.C. Simoes, // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52. – P. 566–570.
94. Shimoyama, Y. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for ethanol+ethyl laurate and ethanol+ethylmyristate systems near critical temperature of ethanol / Y. Shimoyama, Y. Iwai, T. Abeta, Y. Ara // *Fluid Phase Equilib.* – 2008. – V. 264. – P. 228–234.
95. Fang, T. Supercritical methanol process of modifying oil byproduct for concentrating natural tocopherols / T. Fang, Wahyudiono, B. Al-Duri, Y. Shimoyama, Y. Iwai, M. Sasaki, M. Goto // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2007. – V. 46. – P. 5325–5332.
96. Gabitov, R.F. Drying and Impregnation of Wood with Propiconazole Using Supercritical Carbon Dioxide / R.F. Gabitov, V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov,

F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, R. Gaifullina, M.I. Farakhov // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 2017. – V. 11. – No. 8. – P. 1223–1230.

97. Хабриев, И.Ш. Исследование растворимости парацетамола в органических растворителях применительно к сверхкритическому флюидному SAS процессу диспергирования лекарственных препаратов / И.Ш. Хабриев, Т.Р. Ахметзянов, И.И. Набиуллин, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // *Вестник Казан. технол. ун-та*. –2014. – Т.17. – №22. – С. 81-83.

98. Gumerov, F.M. Impregnation of carbonate rock by deasphalted oil with the use of a supercritical fluid impregnation process / F.M. Gumerov, M.I. Farakhov, V.F. Khairutdinov, T.R. Akhmetzyanov, F.R. Gabitov, E.E. Kameneva // *Petroleum science and technology*. – 2017. – Т.35. – №2. – P.163-168.

99. Khairutdinov, V. F. Extraction of oil-products from oil sludge with the use of liquid and supercritical fluid extraction processes with propane-butane extractant / V. F. Khairutdinov, T. R. Akhmetzyanov, F. R. Gabitov, Z. I. Zaripov, M. I., Farakhov, A. V. Mukhutdinov, F. M. Gumerov, R. S. Yarullin // *Petroleum science and technology*. – 2016. – Т.34. – №.4. – P.372-378.

100. Gumerov, F.M. Improvement of functionality of carbonate macadam via supercritical fluid impregnation with bituminous compounds / Gumerov FM, Farakhov MI, Khayrutdinov VF, Gabitov, RF, Zaripov ZI , Khabriyev IS , Akhmetzyanov TR. // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2016. – V.10. – Issue: 7. – P.1053-1061.

101. Karasek, P. Aqueous solubility data for pressurized hot water extraction for solid heterocyclic analogs of anthracene, phenanthrene and fluorine / P. Karasek, J. Planeta, M. Roth, // *J. Chromatogr. A*– 2007. – 1140. – P.195–204.

102. Опарин, Р.Д. Новый метод измерения растворимости слаборастворимых веществ в сверхкритическом диоксиде углерода / Р.Д. Опарин, Е.А. Воробьев, М.Г. Киселев // *Сверхкритические флюиды: Теория и Практика*. – 2015. –Т. 10. – № 3. – С. 4-15.

103. Huang, Z. Ternary solubility of mixed cholesteryl esters in supercritical carbon dioxide / Z. Huang, M. Feng, Y. Guo, J. Su, L. Teng, T. Liu, Y.C. Chiew // *Fluid Phase Equilib.* – 2008. – V. 272. – P. 8–17
104. Hybertson, B.M. Solubility of the sesquiterpene alcohol patchoulol in supercritical carbon dioxide / B.M. Hybertson // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P. 235–238.
105. Патент на полезную модель № 99340 RU (2010). Установка для исследования растворимости веществ с использованием сверхкритических флюидов. Каюмов Р.А., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М.
106. Banchemo, M. Solubility of disperse dyes in supercritical carbon dioxide and ethanol / M. Banchemo, A. Ferri, L. Manna, S. Sicardi // *Fluid Phase Equilib.* – 2006. – Vol. 243. – P. 107–114.
107. Alessi, P. Polydimethylsiloxanes in supercritical solvent impregnation (SSI) of polymers / P. Alessi, I. Kikic, A. Cortesi, A. Fogar, M. Moneghini // *J. Supercrit. Fluids.* – 2003. – V. 27. – P. 309–315.
108. Weng, W.L. Isothermal Vapor–Liquid Equilibria of Binary Mixtures of Nitrogen with Dimethyl Sulfoxide, N-Methyl-2-pyrrolidone, and Diethylene Glycol Monobutyl Ether at Elevated Pressures / W.L. Weng, J.T. Chen, J.W. Yang, J.S. Chang // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52. – P. 511–516.
109. Yin, J.Z. Solubility of hydrogen in toluene for the ternary system H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>+toluene from 305 to 343K and 1.2 to 10.5MPa / J.Z. Yin, C.S. Tan // *Fluid Phase Equilib.* – 2006. – V. 242. – P. 111–117.
110. Ozcan, A.S. Measurement and correlation of solubility of Acid Red 57 in supercritical carbon dioxide by ion-pairing with hexadecyltrimethylammonium bromide / A.S. Ozcan, A. Ozcan // *J. Supercrit. Fluids.* – 2006. – V. 37. – P. 23–28.
111. Banchemo, M. Supercritical Dyeing of Textiles — From the Laboratory Apparatus to the Pilot Plant / M. Banchemo, S. Sicardi, A. Ferri, L. Manna // *Text. Res. J.* – 2008. – V. 78. – P. 217–223.

112. Folas, G.K. Data and prediction of water content of high pressure nitrogen, methane and natural gas / G.K. Folas, E.W. Froyna, J. Lovland, G.M. Kontogeorgis, E. Solbraa // *Fluid Phase Equilib.* – 2007. – V. 252. – P. 162–174.
113. Roth, M. Determination of thermodynamic properties by supercritical fluid chromatography / M. Roth // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – V.1037. – P. 369–391.
114. Kong, C.Y. Binary diffusion coefficients and retention factors for  $\gamma$ -linolenic acid and its methyl and ethyl esters in supercritical carbon dioxide / C.Y. Kong, N.R.W. Withanage, T. Funazukuri, S. Kagei // *J. Supercrit. Fluids.* – 2006. – V. 37. – P. 63–71.
115. Suleiman, D. Solubility of Anti-Inflammatory, Anti-Cancer, and Anti-HIV Drugs in Supercritical Carbon Dioxide / D. Suleiman, L.A. Estevez, J.C. Pulido, J.E. Garcia, C. Mojica // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – V.50. – P. 1234–1241.
116. Machida, H. Measurement and correlation of infinite dilution partition coefficients of aromatic compounds in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF6])–CO<sub>2</sub> system at temperatures from 313 to 353K and at pressures up to 16MPa / H. Machida, Y. Sato, R.L. Smith Jr. // *J. Supercrit. Fluids.* – 2008. – V. 43. – P. 430–437.
117. Koglbauer, G. Water Vapor Concentration Enhancement in Compressed Humid Air Measured by Fourier Transform Infrared Spectroscopy / G. Koglbauer, M. Wendland // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – V. 52. – P.1672–1677.
118. Haines, A.H. Solubility dependence of peracylated d-glucoopyranoses in supercritical carbon dioxide on the structure of their acyl moieties / A.H. Haines, D.C. Steytler, C. Rivett // *J. Supercrit. Fluids.* – 2008. – V. 44. – P. 21–24.
119. Pasquali, I. Measurement of CO<sub>2</sub> sorption and PEG 1500 swelling by ATR-IR spectroscopy / I. Pasquali, J.M. Andanson, S.G. Kazarian, R. Bettini // *J. Supercrit. Fluids.* – 2008. – V. 45. – P. 384–390.
120. Li, G. A thermodynamic model for ternary mixture systems—Gas blends in a polymer melt / G. Li, S.N. Leung, M.M. Hasan, J. Wang, C.B. Park, R. Simha // *Fluid Phase Equilib.* – 2008. – V. 266. – P. 129–142.

121. Anthony, J.L. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids / J.L. Anthony, J.L. Anderson, E.J. Maginn, J.F. Brennecke // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 6366–6374.
122. Blasig, A. Magnetic suspension balance study of carbon dioxide solubility in ammonium-based polymerized ionic liquids: Poly(p-vinylbenzyltrimethyl ammonium tetrafluoroborate) and poly([2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium tetrafluoroborate) / A. Blasig, J. Tang, X. Hu, Y. Shen, M. Radosz // *Fluid Phase Equilib.* – 2007. – V. 256. – P. 75–80.
123. Munto, M. Solubility behaviors of ibuprofen and naproxen drugs in liquid “CO<sub>2</sub>–organic solvent” mixtures / M. Munto, N. Ventosa, S. Sala, J. Veciana // *J. Supercrit. Fluids.* – 2008. – V. 47. – P. 147–153.
124. Khairutdinov, V.F. VLE property measurements and PC-SAFT/ CP- PC-SAFT/ E-PPR78 modeling of the CO<sub>2</sub> + n-tetradecane mixture / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, I.Sh. Khabriev, T.R. Akhmetzyanov, I.Z. Salikhov, I. Polishuk, I.M. Abdulagatov // *Fluid Phase Equilibria.* 2023, V. 564, 113615.
125. Khairutdinov, V.F. VLE measurements of biphenyl in supercritical binary mixture of (0.527propane/0.473n-butane) / Khairutdinov V.F., Khabriev I.S., Akhmetzyanov T.R., Gumerov F.M, Salikhov I.Z., Abdulagatov I.M. // *Journal of Molecular Liquids.* – 2021. – V. 342. –117541.
126. Khairutdinov, V.F. Measurements and modeling of the vle properties of n-hexadecane in supercritical binary propane+n-butane solvent / Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khabriev I.S., Farakhov M.I., Salikhov I.Z., Polishuk I., Abdulagatov I.M.// *Fluid Phase Equilibria.* – 2020. – V. 510. – 112502.
127. Салихов, И.З. Исследование характеристик фазового равновесия систем «компонент асфальтосмолопарафиновых отложений – пропан/бутановая смесь» / И.З. Салихов, И.Ш. Хабриев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров // *Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева.* – 2022. – Т. 78. – № 4. – С. 17-20.
128. Fourie, F.C.N. Considerations for the design of high-pressure phase equilibrium and solubility measurements equipment / F.C.v.N. Fourie, C.E.

Schwarz, J.H. Knoetze // in: *Supercritical Fluids*, New York, NOVA Science Publisher, Inc.. – 2010. Chapter 6. – P.451-492.

129. Galicia-Luna, L.A. New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures and of Accurate Critical Pressures / L.A. Galicia-Luna, A. Ortega-Rodriguez, D. Richon // *J. Chem. Eng. Data*. – 2000. –V. 45. – P. 265-271.

130. Laugier, S. New apparatus to perform fast determinations of mixture vapor–liquid equilibria up to 10 MPa and 423 K / S. Laugier, D. Richon // *Rev. Sci. Instr.* – 1986. –V. 57. – P. 469-472.

131. Uribe-Vargas, V. Vapor–liquid equilibrium of nitrogen in an equimolar hexane + decane mixture at temperatures of 258, 273, and 298 K and pressures to 20 MPa / V. Uribe-Vargas, A. Trejo // *Fluid Phase Equilibria*. – 2004. – V. 220. – P. 137–145.

132. Elbaccouch, M.M. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium for R-22 + Ethanol and R-22 + Ethanol + Water / M.M. Elbaccouch, M.B. Raymond // J. Richard Elliott // *J. Chem. Eng. Data*. – 2000. – V. 45. – P. 280-287.

133. Zhang, Zh. A study of tri-phasic behavior of ionic liquid–methanol–CO<sub>2</sub> systems at elevated pressures / Zh. Zhang, W. Wu, Zh. Liu, B. Han, H. Gao, T. Jiang // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – V. 6. – P. 2352 – 2357.

134. Lee, M. J. Multiphase Coexistence for Aqueous Systems with Amyl Alcohol and Amyl Acetate / M. J. Lee, L. H. Tsai, G. B. Hong, H. M. Lin // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41. – P. 3247-3252.

135. Naidoo, P. A new high-pressure vapor–liquid equilibrium apparatus / P. Naidoo, D. Ramjugemath, J.D. Raal // *Fluid Phase Equilib.* – 2008. –V. 269. – P. 104-112.

136. Madani, H. (Vapor + liquid) equilibrium data for (carbon dioxide + 1,1-difluoroethane) system at temperatures from (258 to 343) K and pressures up to about 8 MPa / H. Madani, A. Valtz, C. Coquelet, A. Hassen Meniani, D. Richon // *J. Chem. Thermodyn.* – 2008. – V. 40. – P. 1490-1494.

137. Outcalt, S.L. A Small-Volume Apparatus for the Measurement of Phase Equilibria / S.L. Outcalt, B. C. Lee // *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* – 2004. – V. 109. – P. 525-531.
138. Takishima, Sh. Phase equilibria for CO<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O system / Sh. Takishima, K. Saiki, K. Arai, Sh. Saito // *J. Chem. Eng. Jap.* – 1986. – V. 19. – P. 48-56.
139. Peper, S. Sampling from fluid mixtures under high pressure: Review, case study and evaluation / S. Laugier, D. Richon // *J. Supercritical Fluids.* – 2012. – V. 66. – P. 2–15.
140. Taylor, B.N. Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results; NIST Technical Note 1297 / B.N. Taylor, C.E. Kuyatt // National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, – 1994.
141. Tobaly, P. Marteau P. High-Pressure Phase Diagrams of Propane + Decahydro naphthalene and Propane + Naphthalene Mixtures / P. Tobaly, P. Marteau // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – V.49. – P. 795-799.
142. Scheidgen, A. Fluid phase ngleichgewichte binärer und ternärer Kohlendioxidmischungen mit schwerflüchtigen organischen Substanzen bis 100 MPa. Cosolvency effect, Miscibility windows und Löcher in der kritischen Fläche. Dissertation Ruhr-Universität Bochum, Bochum, – 1997.
143. Scheidgen, A.L. Fluid phase equilibria of (carbon dioxide + a 1-alkanol + an alkane) up to 100 MPa and T = 393 K: cosolvency effect, miscibility windows, and holes in the critical surface / A.L. Scheidgen, G.M Schneider // *J. Chem. Thermodyn.* – 2000. – V.32. – P. 1183-1201.
144. Pollack, N.R. Effect of an Aqueous Phase on CO<sub>2</sub>/Tetradecane and CO<sub>2</sub>/Maljamar-Crude-Oil Systems / N.R. Pollack, R.M. Enick, D.J. Mangone, B.I. Morsi, N.R. Pollack // *SPE Reservoir Eng.* – 1988. – V.3. – P. 533-541.
145. Gasem, K.A.M. Equilibrium Phase Compositions, Phase Densities, and Interfacial Tensions for CO<sub>2</sub> + Hydrocarbon Systems 5. CO<sub>2</sub> + n-Tetradecane / K.A.M. Gasem, K.B. Dickson, P.B. Dulcamara, N. Nagarajan, R.L. Robinson // *J. Chem. Eng. Data.* – 1989. – V. 34. – P. 191-195.

146. Abdulagatov, A.I. Binary Aqueous and CO<sub>2</sub> containing Mixtures and the Krichecskii Parameter / A.I. Abdulagatov, I.M. Abdulagatov, G.V. Stepanov // NOVA Science Publishers, Inc., NY, – 2010.
147. Wang, L.S. Measurement and correlation of the diffusion coefficients of carbon dioxide in liquid hydrocarbons under elevated pressures / L.S. Wang, Z.X. Lang, T.M. Guo // Fluid Phase Equilib. – 1996. – V.117. – P. 364-372.
148. Bufkin, B.L. Personal communication, Oklahoma State University, Stillwater, OK, – 1985.
149. Kariznovi, M. Phase composition and saturated liquid properties in binary and ternary systems containing carbon dioxide, n-decane, and n-tetradecane / M. Kariznovi, H. Nourozieh, J. Abed // J. Chem. Thermodyn. – 2013. –V. 57. – P. 189-196.
150. Nourozieh, H. Measurement and correlation of saturated liquid properties and gas solubility for decane, tetradecane and their binary mixtures saturated with carbon dioxide / H. Nourozieh, M. Kariznovi, J. Abedi // Fluid Phase Equilib. – 2013. – V. 337. – P. 246-254.
151. Laugier, S. Simultaneous determination of vapor-liquid equilibria and volumetric properties of ternary systems with a new experimental apparatus / S. Laugier, D. Richon, H. Renon // Fluid Phase Equilib. – 1990. – V.54. – P. 19–34.
152. Ashcroft, S.J. Effect of Dissolved Gases on the Densities of Hydrocarbons / S.J. Ashcroft, M.B. Isa // J. Chem. Eng. Data. – 1997. – V.42. – P. 1244–1248.
153. Hottovy, J.D. Three-phase liquid-liquid-vapor equilibria behavior of certain binary CO<sub>2</sub> + n-paraffin systems / J. D. Hottovy, K.D. Luks, J.P. Kohn // J. Chem. Eng. Data. –1981. –V. 26. – P. 256-258.
154. Van Der Steen, J. The volumetric analysis and prediction of liquid-liquid-vapor equilibria in certain carbon dioxide + n-alkane systems / J. Van Der Steen, T.W. De Loos, J. De Swaan Arons // Fluid Phase Equilib. – 1989. –V.51. –P. 353-356.

155. Foreman, C.M. Partial miscibility behavior of the ternary mixture carbon dioxide + n-tetradecane + methanol / C.M. Foreman, K.D. Luks // *J. Chem. Eng. Data.* – 2000. – V. 45. – P. 334-337.
156. Frenkel, M. NIST Thermo Data Engine, NIST Standard Reference Database 103b-Pure Compound, Binary Mixtures, and Chemical Reactions, Version 5.0 / M. Frenkel, R. Chirico, V. Diky, C.D. Muzny, A.F. Kazakov, J.W. Magee, I.M. Abdulagatov, J.W. Kang // National Institute Standards and Technology, Boulder, Colorado-Gaithersburg, MD, – 2010.
157. Lemmon, E.W. NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, REFPROP, version 10.0, Standard Reference Data Program / E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden // National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, – 2018.
158. Camin, D.L. Physical properties of fourteen API research hydrocarbons, C9 to C15, D.L. Camin, F.D. Rossini // *J. Phys. Chem.* – 1955. – V. 59. – P. 1173-1179.
159. Furuya, T. Krichevskii Parameters and the solubility of heavy n-alkanes in supercritical carbon dioxide / T. Furuya, A.S. Teja // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – V. 39. – P. 4828-4830.
160. Robinson, D.B. The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng–Robinson programs (RR-28) / D.B. Robinson, D.Y. Peng // *Res. Rep. GPA.* – 1978. – P.1–36.
161. Jaubert, J.N. The impressive impact of including enthalpy and heat capacity of mixing data when parameterising equations of state. Application to the development of the *E*-PPR78 (Enhanced-Predictive-Peng-Robinson-78) model / J.N. Jaubert, J.W. Qian, S. Lasala, R. Privat // *Fluid Phase Equilib.* – 2022. – V. 560. – P. 113456.
162. Schwarz, C.E. The influence of functional end groups on the high-pressure phase equilibria of long chain molecules in supercritical propane / C.E. Schwarz, G.J.K. Bonthuys, J.H. Knoetze, A.J. Burger // *J. Supercritical Fluids.* – 2008. – V. 46. – P. 233-237.

163. Gonzalez, R. Solubility of propane and butane in mixtures of *n*-alkanes / R. Gonzalez, F. Murrieta-Guevara, O. Parra, A. Trejo // *J. Fluid Phase Equilib.* – 1987. – V.34. – P. 69-81
164. de Leeuw, V.V. The experimental determination and modelling of VLE for binary subsystems of the quaternary system  $N_2 + CH_4 + C_4H_{10} + C_{14}H_{30}$ , up to 1000 bar and 440 K / V.V. de Leeuw, T.W. De Loos, H.A. Kooijman, De Swaan Arons // *J. Fluid Phase Equilib.* – 1992. – V.73. – P. 285-321.
165. Khairutdinov, V.F. Solubility of naphthalene in supercritical binary solvent propane-butane mixture / V.F. Khairutdinov, F.M. Gumerov, Z.I. Zaripov, I.Sh. Khabriev, L.Yu. Yarullin, I.M. Abdulagatov // *J. Supercritical Fluids.* – 2020. – V.156. – 104628.
166. Khairutdinov, V.F. VLE measurements of biphenyl in supercritical binary mixture of (0.527propane/0.473n-butane) / Khairutdinov V.F., Khabriev I.S., Akhmetzyanov T.R., Gumerov F.M, Salikhov I.Z., Abdulagatov I.M. // *Journal of Molecular Liquids.* – 2021. – V.342. – 117541.
167. Kunz, O. The GERG-2004, Wide –range equation of state for natural gases and other mixtures. GERG TM 15 2007 / O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, M. Jaeschke // *GERG Technical Monograph* (VDI Verlag GmbH, 2007).
168. Gunningham, G.B. Diphenyl ( $C_6H_5-C_6H_5$ ). May solve reheating problem / G.B. Gunningham // *Power* – 1930. – V. 72. – P. 374–377.
169. Khairutdinov. V.F. Measurements and modeling of the vle properties of n-hexadecane in supercritical binary propane+n-butane solvent / Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khabriev I.S., Farakhov M.I., Salikhov I.Z., Polishuk I., Abdulagatov I.M.// *Fluid Phase Equilibria.* – 2020. – V. 510. – P. 112502.
170. Хайрутдинов, В.Ф. Исследование фазовых равновесий бинарных и тройных систем при высоких давлениях и температурах / Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Хабриев И.Ш., Абдулагатов И.М., Салихов И.З., Фарахов М.И. // *Современные проблемы теплофизики и энергетики. материалы III международной конференции. Москва, – 2020. – С. 456-457.*

171. Gross, J. Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems / J. Gross, G. Sadowski // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41. – 5510e5515.
172. Хайрутдинов, В.Ф. Очистка устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием СК пропан/бутановой смеси / В.Ф. Хайрутдинов, И.З. Салихов, Ф.М. Гумеров, Л.Ю. Яруллин, М.И. Фарахов // *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* – 2021. – Т. 16. – № 2. – С. 51-56.
173. Салихов, И.З. СКФ экстракционное извлечение асфальтосмолопарафиновых отложений из устья нефтяных скважин / Салихов И.З., Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М. // *Материалы XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем».* Архангельск, – 2020. – С. 101.
174. Хайрутдинов, В.Ф. Технология очистки скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений / В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, М.И. Фарахов // *Тезисы Международной научно-практической конференции «Циркулярная экономика в нефтегазохимическом комплексе».* Казань – 2020. – С. 37.
175. Хайрутдинов, В.Ф. Очистка устья нефтяных скважин от асфальтосмолопарафиновых отложений с использованием СК пропан/бутановой смеси / Хайрутдинов В.Ф., Салихов И.З., Гумеров Ф.М., Яруллин Л.Ю., Фарахов М.И. // *Материалы XI научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации».* г. Новосибирск. – 2021. – С. 149-150.
176. Ахметзянов, Т.Р. Методика и оборудование для исследования фазового равновесия бинарных систем / Т.Р. Ахметзянов, В.Ф. Хайрутдинов, И.З. Салихов, Ф.М. Гумеров, И.М. Абдулагатов // *Материалы II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием*

"Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования". г. Махачкала. – 2021 г.

177. Салихов, И.З. Исследование фазового равновесия бинарных систем / И.З. Салихов, Т.Р. Ахметзянов, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, И.М. Абдулагатов // Материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем». –2022 – Архангельск. – стр. 141-144.

178. Зельдович, Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике/ Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. Успехи физических наук. – 1988. – Т.155. – Вып.1. – С.3-45;

179. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. 4-е изд., испр. М.: Высш. шк., Изд. центр «Академия». 2001. 743с; Теплов В.В. и Овчаренко С.В. Под редакцией профессора В.В. Негребецкого. Учебно-методическое пособие "Неорганическая химия» для студентов медико-биологического. Часть 1. Общая химия". РНИМУ. – 2014. – 115с.

180. Бучаченко, А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука. – 1974. – 246с.

181. Closs, G.A. Trifunac. J. Am. Chem. Soc. –1970. – 92. – С.2186.

182. Курдюков, А.И. Квантово-химическое изучение трансформаций триглицеридов. Часть 4. Элементарные акты окислительного акватермолиза модельных аналогов триглицеридов жирных кислот в сверхкритических флюидных средах / Курдюков А.И., Габитова А.Р., Гумеров Ф.М., Офицеров Е.Н., Егоров Д.Л.// Бутлеровские сообщения. –2015. – Т.44. – №10. – С.153-160.

183. Курдюков, А.И. Триpletные бирадикальные состояния аренов, как основа парамагнитных центров асфальтенов и источник мягкого радикального термолиза в экстракционных СКФ-процессах переработки сверхвязкой нефти и смоло-асфальтеновых смесей / Курдюков А.И., Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Габитова А.Р., Урядов В.Г., Мингалиев

А.Ф., Офицеров Е.Н // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т.52. – №10. – С.1-16.

184. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука. – 1965. – 375с.

185. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Л.В. Гурвич и др. М.: Наука. – 1974. – 351с.

186. Курдюков, А.И. DFT исследование триплетных и синглетных элементарных актов окисления ациклических и циклических алканов, инициированных первичным взаимодействием с  $3O_2$  / А.И. Курдюков, А.Ф. Мингалиев, В.Ф. Хайрутдинов, Ф.М. Гумеров, А.Р. Габитова, **И.З. Салихов**, В.Г. Урядов, Е.Н. Офицеров, А.В. Трофимов // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 60. – № 11. – С. 114-127.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 1. СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ  
ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ**

**РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ**



**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

о государственной регистрации программы для ЭВМ

**№ 2023680662**

**Расчет растворимости вещества в сверхкритических  
флюидах на основе уравнения состояния Пенга-Робинсона**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)* (RU)

Авторы: *Хабриев Ильнар Шамилевич (RU), Билалов Тимур Ринатович (RU), Хайрутдинов Венер Фаилевич (RU), Гумеров Фарид Мухамедович (RU), Шлеймович Михаил Петрович (RU), Сабирова Алия Джавдатовна (RU), Антипов Руслан Романович (RU), Лаврухина Даяна Александровна (RU), Сабирова Людмила Юрьевна (RU), Салихов Ильфат Зилбирович (RU)*

Заявка № **2023669505**

Дата поступления **25 сентября 2023 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **04 октября 2023 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

документ подписан электронной подписью  
Сертификат 429b6a0fe38b5164ba19b193b73b4aa7  
Владими Зубов Юлий Сергеевич  
Действителен с 10.05.2023 по 02.08.2024

*Ю.С. Зубов*



## ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

### **Описание экспериментальной установки и методики проведения экспериментов по исследованию фазового равновесия «жидкость-пар» бинарных систем «извлекаемая компонента (парафин) - экстрагент» с использованием оптической ячейки высокого давления.**

Принципиальная схема и общий вид экспериментальной установки [124-127], предназначенной для исследования фазового равновесия «жидкость-пар» бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления, приведена на рисунке 2.1 (Глава 2).

Сапфировые окошки со стальными фланцами позволяют работать до 50 МПа и при температурах от окружающей среды до 473 К. Оптическая ячейка состоит из сапфировых окон, установленных между крышкой и корпусом аппарата из нержавеющей стали. На рисунке 2.1 (см. правую часть) показаны детали установки сапфирового окна. Рабочий объем оптической ячейки 117 см<sup>3</sup>.

Медная рубашка-5 использовалась для более плавного регулирования температуры и равномерного нагрева измерительной ячейки. Температуру ячейки измеряли с помощью хромель-алюмелевых термопар, предварительно откалиброванных эталонным платиновым термометром сопротивления (ПРТ-10). Абсолютная стандартная неопределенность измерения температуры составляет 7,5 мК. Давление в оптической кювете высокого давления создавалось с помощью насоса высокого давления-3 TharTechnology (Supercritical-24). Для измерения давления в оптической кювете использовали грузопоршневой манометр. Их относительная стандартная неопределенность измерений давления составляет 0,05 %.

Хромель-алюмелевые термопары используются для измерения температуры. Данная термопара предварительно откалибрована по образцовому платиновому термометру сопротивления марки ПТС – 10.

Общий вид установки показан на рисунке 2.1П



Рисунок 2.1П - Внешний вид экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления

Пробоотборник, выдерживаемый в термостатируемой ванне, использовался для отбора проб из жидкой и паровой фаз. Отбор проб осуществлялся путем соединения пробоотборника и оптической ячейки через полуоборотный шаровой кран, что облегчает быстрый отбор проб. Во избежание возможного удаления тяжелого компонента из паровой фазы при его выпуске из пробоотборника на выпускной клапан пробоотборника была установлена ловушка для частиц (фильтр).

В этом методе фазовое равновесие системы достигается за счет интенсивного перемешивания жидкой фазы. Достижение фазового равновесия идентифицировали как условия, при которых давление и температура в оптической кювете, а также концентрация отобранных проб

остаются постоянными в пределах своих экспериментальных неопределенностей. Была проведена серия экспериментов путем извлечения образцов для анализа и/или изменения давления в оптической кювете, чтобы подтвердить, что равновесное состояние достигнуто. Затем оптическую кювету устанавливали в вертикальном положении и выдерживали 40 мин. После этого начинается процедура отбора проб и анализа концентрации, как описано ниже.

## 2.1. Методика проведения эксперимента

В ходе эксперимента одна треть оптической кюветы заполнялась н-тетрадеканом через открытое сапфировое окно. Затем всю систему вакуумировали с помощью вакуумного насоса. Далее оптическую кювету нагревали до заданной температуры и подавали в нее насосом высокого давления готовую к использованию смесь пропана и бутана до достижения необходимого давления. Перед выполнением анализа состава требуется исследование фазового равновесия для определения состояния равновесия. Для достижения равновесных условий в двухфазной (жидкость+газ) системе образцы интенсивно перемешивали в течение 30-40 минут с использованием механизма перемешивания (рис. 2.2П). Перемешивание смеси осуществляли путем вращения измерительной ячейки на 90 градусов вокруг своей оси с частотой 8 об/мин с помощью электродвигателя и рычажного механизма (рис. 2.2П).

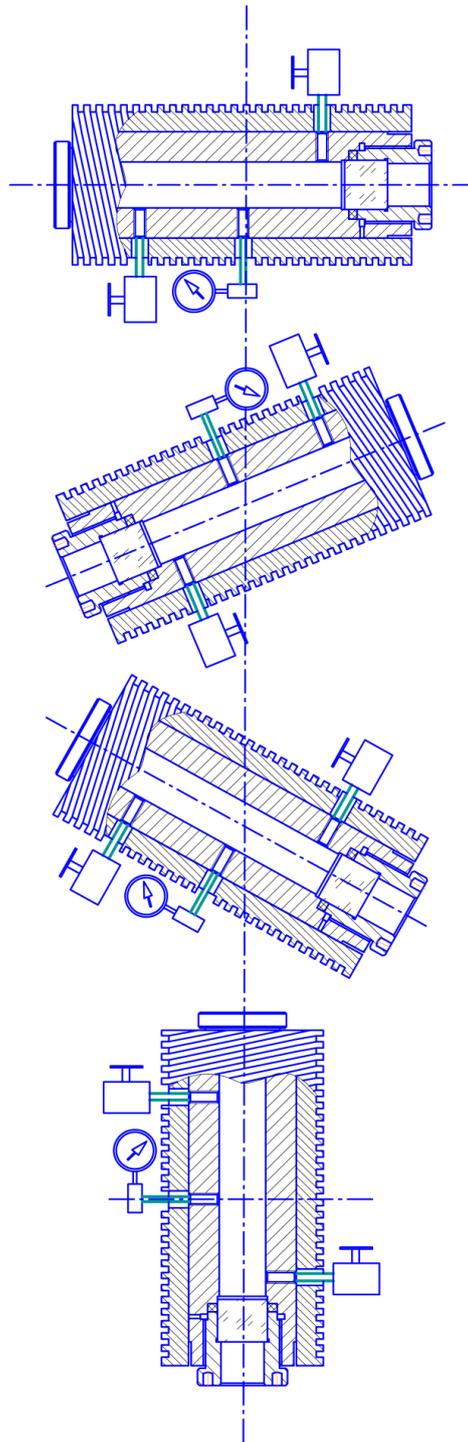


Рисунок 2.2П - Принцип качания ячейки

После достижения равновесного состояния в оптической ячейке перемешивание образца прекращали. После полного разделения фаз (не менее чем через 30-40 мин после прекращения перемешивания) проводили отбор проб каждой фазы при постоянных значениях  $T$  и  $P$ . Затем оптическую кювету устанавливали в вертикальном положении и выдерживали в течение

40 минут. Для отбора проб использовался пробоотборник относительно большого объема 4,1 см<sup>3</sup> для уменьшения экспериментальной неопределенности в определении составов. Гравиметрическим методом анализировали пробы жидкой и паровой фаз, отобранные из оптической ячейки.

Фазовые составы определяли по следующей методике. Перед отбором проб пустой пробоотборник взвешивали на электронных весах Vibra с погрешностью 10<sup>-4</sup> г. Образец, извлеченный в пробоотборнике, представляет собой смесь смеси (пропан/н-бутан) в качестве растворителя и растворенное вещество. Массу разделяемой (пропан/н-бутан) смеси в пробоотборнике определяли как разницу между полным и пустым пробоотборником. Аналогично рассчитывали массу растворенного вещества как разницу между массой вещества, оставшегося после полного выпуска паровой фазы (смесь пропан/н-бутан) и пустым пробоотборником. Массовые доли растворенного вещества в жидкой или паровой фазах могут быть получены как

$$y = \frac{\frac{m_{\text{рас.вещ.}}}{M_{\text{рас.вещ.}}}}{\frac{m_{\text{пропан}}}{M_{\text{пропан}}} + \frac{m_{\text{рас.вещ.}}}{M_{\text{рас.вещ.}}}}, \quad (2.1)$$

где  $m_{\text{рас.вещ.}}$  - масса растворенного вещества;  $M_{\text{рас.вещ.}}$  - молярная масса растворенного вещества;  $m_{\text{пропан}}$  - масса пропан-бутановой смеси;  $M_{\text{пропан}}$  - молярная масса пропан-бутановой смеси.

Суммарная расширенная относительная неопределенность измерений состава (при доверительном уровне 0,95, коэффициент охвата  $k = 2$ ) была оценена как 0,035 (см. ниже).

Отбор проб (т.е. массы, отбираемой из исследуемой системы) из закрытой равновесной ячейки высокого давления приводит к двум эффектам: (1) к падению давления в равновесной ячейке при отсутствии противодействия и (2) к изменению общего состава только в ячейке фазового равновесия. Известная процедура поддержания постоянного давления путем

добавления компонентов смеси во время отбора проб использовалась для проверки постоянного состава фазы в равновесном состоянии и для оценки неопределенности воспроизводимости. В ячейку фазового равновесия была добавлена дополнительная масса смеси пропан/н-бутан, чтобы поддерживать постоянное давление в ячейке во время отбора проб. Потеря массы из-за отбора проб была компенсирована. Количество добавляемой массы зависит от перепада давления после отбора проб. Это очень известная процедура разгерметизации для добавления одного из компонентов смеси. Изменение общего состава в равновесной ячейке происходит, когда состав пробы отличается от общего состава (за исключением азеотропных систем). В то время как давление и температура остаются постоянными во время отбора проб, изменение состава обычно не оказывает негативного влияния на последующие пробы. Это связано с тем, что новый общий состав лежит на исходной связующей линии, так что составы равновесных фаз остаются постоянными, уменьшается только объем отобранной фазы. Из-за перепада давления система больше не находится в фазовом равновесии, начинается новое уравнивание, которое в конечном итоге приводит к новому равновесному состоянию с фазовыми составами, отличными от исходных составов. Через некоторое время (раскачивание системы и ожидание 30-40 мин), когда система полностью перемешалась, давление выходит на плато в пределах колебаний. Перед отбором проб из сосуществующих фаз смеси выдерживают достаточное время (30 мин) без качания для разделения фаз. В противном случае образец может быть неоднородным, а содержать материал из другой фазы.

Процедуру разделения экстрагированного образца (смесь растворенного вещества и смеси пропан/н-бутан) на газообразные (пропан/н-бутан) и твердые или жидкие компоненты в зависимости от температуры разделения проводили по охлаждению пробоотборника до 294 К (при комнатной температуре). Экстрагированный образец выдерживали при 294 К в течение 40 минут для отделения газообразной смеси (пропан/н-бутан) от жидкого

растворенного вещества. При этой температуре компоненты АСПО, предварительно растворенные в сверхкритической (пропан/н-бутан) смеси, осаждаются в тяжелую (конденсируемую) жидкую фазу и легкую (неконденсируемая) газофазная (пропан/н-бутан) смесь, полностью отделяющаяся от жидкой фазы. Для полного удаления газофазной (пропан/н-бутан) смеси из жидкого компонента после выпуска первого количества смеси (пропан/н-бутан) в емкости создают вакуум для удаления остаток (пропан/н-бутан) газа из жидкой фазы. Эта процедура обеспечивает полное удаление всей газовой фазы (пропан/н-бутан) из жидкого растворенного компонента. Экспериментально установлено, что наиболее оптимальной температурой для разделения (пропан/н-бутан) газовой и жидкой фаз является комнатная температура (294 К). Мы попытались охладить образец до температуры кристаллизации (ниже). Однако существенной разницы в определении концентрации н-тетрадекана обнаружено не было. Во избежание возможного удаления н-тетрадекана из паровой фазы при его выпуске из пробоотборника на выпускной клапан пробоотборника была установлена ловушка для частиц [124]. Таким образом, в данном исследовании мы предположили, что паровая фракция, удаляемая из экстрагированного образца, не содержит н-тетрадекан. Это предположение было дополнительно проверено хроматографическими анализами как жидкой, так и паровой фаз. Поэтому данный метод не требует хроматографического анализа составов выделенных проб, так как непосредственно определяется масса паровой и жидкой фаз. Хроматографический анализ использовался в данной работе только для проверки гравиметрического анализа путем определения наличия следов каждого компонента в разделенных образцах (пропан/н-бутан) и н-тетрадекан.

Согласно заявляемому способу отбор проб из газовой и жидкой фаз производят отдельно. После быстрого отбора проб из любой фазы (газовой или жидкой с помощью разных клапанов) при заданных Т и Р фазовый

равновесный состав и давление смещаются. Следовательно, с помощью настоящего способа следующий отбор проб из другой фазы при тех же  $T$  и  $P$  условиях становится невозможным. Следовательно, следующий отбор проб производился после энергичного перемешивания образца в течение 30-40 минут с использованием качательного механизма и достижения равновесного состояния при других экспериментальных  $T$  и  $P$  условиях. Через некоторое время (примерно 30-40 минут) давление выходит на плато перемешивание прекращается для полного перемешивания. После достижения равновесия из паровой или жидкой фаз берут небольшие пробы и анализируют их состав. Для удобства анализ фаз (жидкой или газовой) проводился отдельно при разных  $T$  и  $P$  условиях.

## 2.2 Неопределенность измерений

Неопределенность измерений давления и температуры состоит из (1) максимальной инструментальной погрешности давления  $u_{P,ins}=0,025$  бар и температуры  $u_{T,ins}=0,05$  К; и (2) отклонение температуры и давления из-за колебания температуры ( $u_{T,fluc}$ )=0,03 К для температуры и  $u_{P,fluc}$  из-за нестабильности температуры). Поэтому стандартные неопределенности температуры и давления  $u(P)$  равны

$$u(T) = \sqrt{u_{T,ins}^2 + u_{T,fluc}^2} < 0.06 \text{ К} \quad (2.2)$$

и

$u(P) = \sqrt{u_{P,ins}^2 + u_{P,fluc}^2}$  зависит от экспериментальной температуры и изменений давления из-за температурной нестабильности (флуктуаций). Величина  $u_{P,fluc}$  изменяется в данных условиях эксперимента в пределах от 0,006 до 0,05. Максимальное значение  $u(P)$  при температуре  $P$  и  $T$  составляет около 0,056 бар (или максимальная относительная стандартная

неопределенность  $u_r(P)=0,0011$ ). Таким образом, общая суммарная расширенная неопределенность измерений температуры (при доверительной вероятности 0,95, коэффициент охвата  $k = 2$ ) составляет 0,15 К (стандартная неопределенность 0,075 К). Суммарная расширенная относительная неопределенность измерений давления (при доверительном уровне 0,95, коэффициент охвата  $k = 2$ ) составляет 0,0022 (стандартная неопределенность составляет 0,0011).

Неопределенность измерений состава в настоящей работе оценивалась по рекомендациям NIST [140]. Оценка неопределенности на основе соотношения для дисперсии концентраций фаз ( $w_L$  и  $w_G$ ). Окончательная неопределенность измерений концентрации жидкости ( $w_L$ ) и газа ( $w_G$ ) была рассчитана с использованием следующих выражений

$$u_{cal}(z) = \sqrt{u^2 + u_{rep}^2}, \quad (2.3)$$

$$u_{rep}(z_i) = \sqrt{\frac{1}{(N_{sam} - 1)} \sum_{i=1}^{N_{sam}} \left( z_i - \frac{1}{N_{sam}} \sum_{i=1}^{N_{sam}} z_i \right)^2}, \quad (2.4)$$

где  $z$  - ( $w_L$  или  $w_G$ ), - неопределенность из-за повторяемости и  $N_{sam}$  - число выборок (5-6 для каждого фиксированного  $T$  и  $P$ ). Серии ( $i = 5-6$ ) опытов проводили путем отбора проб для анализа при фиксированных  $P$  и  $T$  с использованием процедуры поддержания постоянного давления путем добавления компонента (смеси пропан/н-бутан) при отборе проб (см. выше). Экспериментальные составы были результатом усреднения всех полученных значений  $z_i$ . Эти данные использовались для оценки неопределенности из-за репутации, как описано выше.

Предполагая, что все входные параметры в рабочем уравнении (3.1)  $X_i$  ( $m_{C14}$ ,  $m_{C3+C4}$ ,  $T$ ,  $P$ ) независимыми, дисперсия концентраций фаз ( $x$  и  $y$ ) равна

$$u^2(z) = \left( \frac{\partial z}{\partial m_{C14}} \right)_{C3+C4,P,T}^2 u^2(m_{C14}) + \left( \frac{\partial z}{\partial m_{C3+C4}} \right)_{C14,P,T}^2 u^2(m_{C3+C4}) + \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_{m_i,P}^2 u^2(T) + \left( \frac{\partial z}{\partial P} \right)_{m_i,T}^2 u^2(P), \quad (2.5)$$

где стандартные неопределенности независимых измеряемых параметров  $X_i$  ( $m_{C14}, m_{C3+C4}, T, P$ );  $\left( \frac{\partial z}{\partial m_i} \right)$ ,  $\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_{m_i,P}$ , и  $\left( \frac{\partial z}{\partial P} \right)_{m_i,T}$  – коэффициент чувствительности для концентраций фаз, уравнение (1). Комбинированная стандартная неопределенность представляет собой квадратный корень из дисперсии,  $u^2(z)$  [140]. Все требуемые производные от концентраций,  $\left( \frac{\partial z}{\partial X_i} \right)_{X_{j \neq i}}$  явно выведены из рабочего уравнения (1). Значения частных производных  $\left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P$  и  $\left( \frac{\partial z}{\partial P} \right)_T$  были приблизительно оценены по имеющимся экспериментальным данным фазового равновесия. Относительная комбинированная расширенная неопределенность  $U_r(z)$  концентраций фаз ( $z$ ) с доверительной вероятностью 0,95 можно рассчитать по следующему уравнению  $U_r(z) = ku(z)/z$  ( $k=2$  — коэффициент включения).

Суммарная расширенная ( $k = 2$ ) абсолютная и относительная неопределенность измерений давления, температуры и фазовых концентраций при доверительной вероятности 0,95 оценивается как 0,0022, 0,15 К и 0,035 соответственно. Стандартная неопределенность из-за повторяемости  $u_{rep} = 0,002$ . Относительная комбинированная расширенная неопределенность измерений концентрации из-за воспроизводимости составляет  $U_{rep}(z) = ku_{rep}(z)/z = 0,01$ .

## 2.4 Результаты пробных измерений

Для апробации методики измерения и работоспособности установки выбрана ранее исследованная [141] бинарная смесь «нафталин - пропан». Во взятой для сравнения работе [141] так же использована оптическая ячейка высокого давления. Анализ состава фаз в этом случае осуществлен спектральным методом. Неопределенность соответствующей оценки составляет 1%. Результаты сопоставляемых исследований (рис. 3.4) согласуются в пределах суммарных погрешностей результатов измерений.

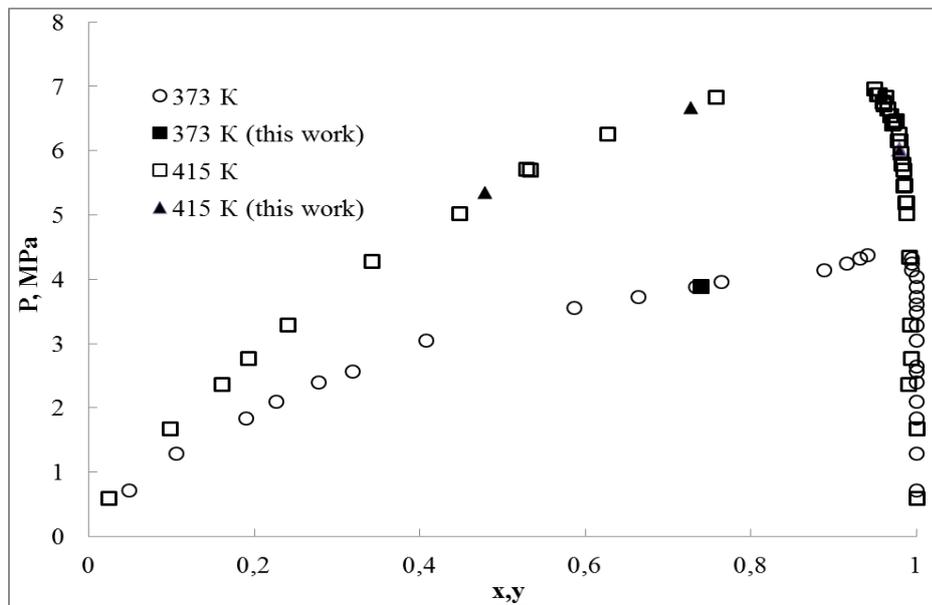


Рисунок 2.4П - Фазовое равновесие бинарной системы «нафталин - пропан»

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ РЕАЛИЗУЮЩИЙ СКФ ЭКСТРАКЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС

Для осуществления процесса экстракции углеводородов (парафинов) из АСПО и для исследования кинетики процесса создана экспериментальная установка, представленная на рисунке 3.1П.

Установка включает в себя систему создания и поддержания давления и систему регулирования и поддержания температуры.

Система создания давления состоит из баллона с экстрагентом (1) объемом 40 л, холодильной установки (2) марки «Neslab RTE 7», охлаждающей поток экстрагента до насоса и непосредственно насосные пары (цилиндр-поршень), плунжерного градиентного насоса фирмы Thar Technology (3) для подачи газа с постоянным объемным расходом в диапазоне от 0,1 до 50 мл/мин, и регулятора давления фирмы Go-Reg марки ВР66-1А11СJ0151. Давление в системе измеряется образцовым манометром класса точности 0,15.

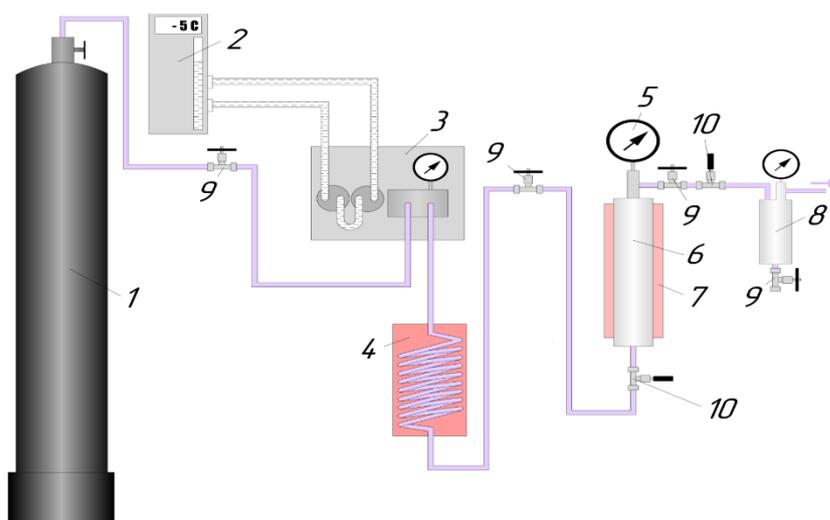


Рисунок 3.1П - Схема СКФ экстракционной установки: 1 – баллон с экстрагентом; 2 – холодильная установка; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – манометр; 6 – экстрактор; 7 – электрический нагреватель; 8 – сепаратор; 9 – запорные клапана; 10 – вентили тонкой регулировки

Обогрев экстрактора и поддержание температуры осуществляется с помощью воротникового электрического нагревателя (7) фирмы Тесей (Россия) с мощностью 1500 Вт. Измерение температуры осуществляется с помощью хромель-алюмелевых термопар, предварительно откалиброванных эталонным платиновым термометром сопротивления (ПРТ-10).

### 3.1. Методика проведения процесса

В начале эксперимента АСПО взвешивается и загружается в экстрактор (6). Далее экстрагент (пропан/бутан,  $\text{CO}_2$ ), находящийся в баллоне (1), охлаждается и конденсируется с помощью холодильной установки (2), и затем с помощью насоса (3) подается в экстрактор. Перед экстрактором экстрагент подогревается в теплообменнике (4) до необходимой температуры эксперимента. Экстрактор представляет собой сосуд высокого давления объемом 5 л. Выводимый из экстрактора смесь углеводородов и экстрагента или углеводороды, растворенные в экстрагенте, пройдя через вентель тонкой регулировки попадают с сепаратор (8). В сепараторе происходит осаждение углеводородов за счет сброса давления.

После окончания процесса, ячейка открывается, и остатки АСПО извлекаются и взвешиваются на весах.

Прежде чем загрузить образец в экстрактор, а также после завершения процесса экстракции, необходимо взвесить содержимое экстрактора (АСПО) на аналитических весах марки Vibra с точностью до 0,0001 г.

Разница между начальной и конечной массой образца позволяет определить массу извлечённых углеводородов. Затем рассчитывается массовая доля извлечённых углеводородов ( $m_e$ , мас. %) по отношению к общей массе углеводородов в исходном образце АСПО.