

## РАСТВОРИМОСТЬ СТИРОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

<sup>1</sup>А. Т. Тухватова\*, <sup>1</sup>Р. А. Каюмов, <sup>2</sup>В. Ф. Хайрутдинов, <sup>1</sup>А. А. Сагдеев,  
<sup>1</sup>Н. Н. Саримов, <sup>2</sup>Ф. М. Гумеров, <sup>2</sup>Ф. Р. Габитов, <sup>2</sup>С. И. Вольфсон

<sup>1</sup>Нижекамский химико-технологический институт, Нижнекамск, Россия

<sup>2</sup>Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

\*tukhvatova-albinka@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2009 г.

Проведен анализ возможных причин существующих различий в значениях растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода, полученных с использованием динамического (проточного) метода. Приведены результаты экспериментального исследования растворимости стирола в сверхкритическом CO<sub>2</sub> с использованием статического метода измерения и усовершенствованной динамической ячейки. Проанализировано влияние полимеризации стирола в условиях эксперимента на результаты измерений при повышенных давлениях. Представлена математическая формулировка описания данных по растворимости с использованием уравнения Пенга — Робинсона и трех подгоночных параметров. Приведено описание экспериментальных данных по растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода.

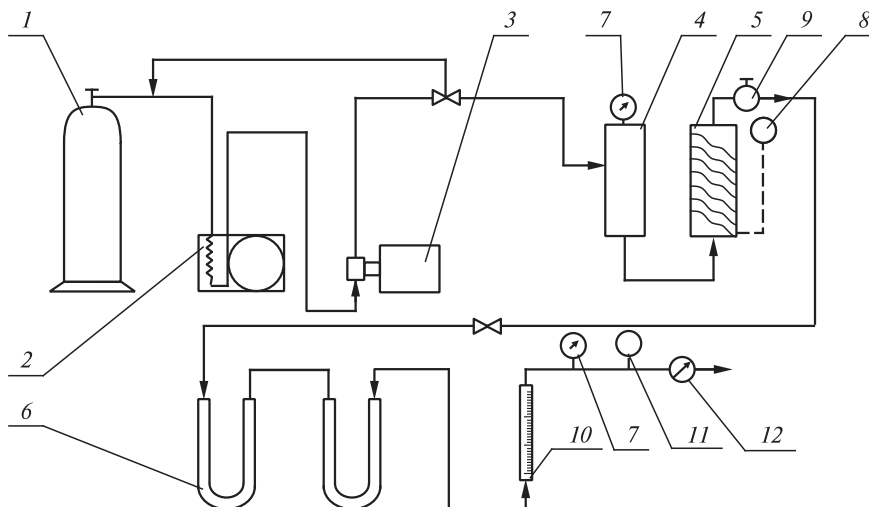
**Ключевые слова:** стирол, сверхкритический диоксид углерода, растворимость, статический и динамический методы измерения, описание растворимости, уравнение Пенга — Робинсона.

### ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] приведены результаты измерений растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода, в том числе и на близких изотермах 323 К [1] и 328 К [2] в диапазоне давлений 7,0 ± 25,0 МПа. В обоих случаях был использован динамический (проточный) метод измерения обсуждаемой величины. На рис. 1 приведена схема одной из экспериментальных установок, в данном случае использованной в работе [1]. Принципиальные отличия в сопоставляемых экспериментальных установках отсутствуют. Вместе с тем, результаты, полученные в работах [1] и [2], существенно отличаются (рис. 2). Главной целью настоящего исследования является анализ упомянутых результатов с точки зрения выявления возможных причин столь существенных различий, а также проведение новых измерений растворимости стирола с использованием более совершенного статического метода, позволяющего получать более корректные результаты.

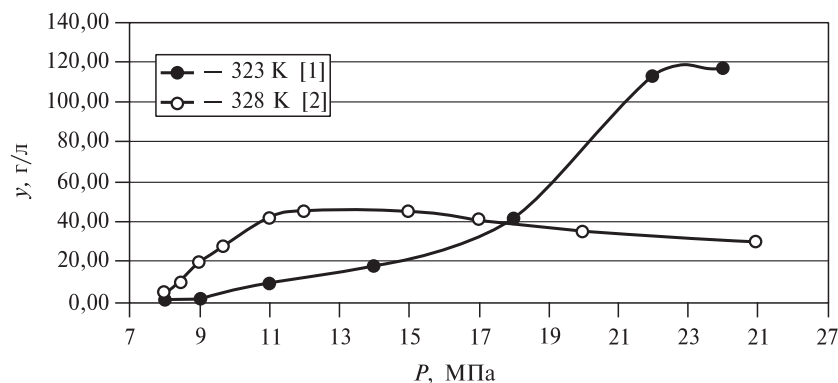
Можно выделить несколько причин и факторов, способных заметным образом повлиять на результаты измерений, в частности:

1) принятие за растворимость существенно неравновесной концентрации стирола в потоке сверхкритического диоксида углерода (фактор, характерный для динамического метода измерения; см. рис. 3);



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки, использованной для исследования растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода [1]:

1 — баллон с  $\text{CO}_2$ ; 2 — холодильный агрегат; 3 — жидкостной насос; 4 — теплообменник; 5 — экстрактор; 6 — сборник растворенного в  $\text{CO}_2$  стирола; 7 — манометры; 8 — регулятор температуры; 9 — обогреваемый дроссельный вентиль; 10 — ротаметр; 11 — термометр; 12 — расходомер



**Рис. 2.** Растворимость стирола в сверхкритическом диоксиде углерода по результатам исследований [1, 2]; использован динамический (проточный) метод

2) наличие капельного уноса с потоком прокачиваемого через экстрактор растворителя, увеличивающего значение оцениваемой растворимости;

3) искажающее влияние высокой склонности стирола к полимеризации при определенных условиях в присутствии материалов и сред, использованных в исследованиях; как следствие, могут иметь место заниженные значения исследуемой величины по причине низкой растворимости полистирола, присутствующего в стироле;

4) различия в природе ингибирующей полимеризацию добавки, присутствующей в образцах стирола, в степенях чистоты самих образцов и в природе присутствующих включений.

Расход диоксида углерода в обеих работах является предметом оценки и обсуждений. Если в работе [1] расход диоксида углерода оценивался на стадии сепара-

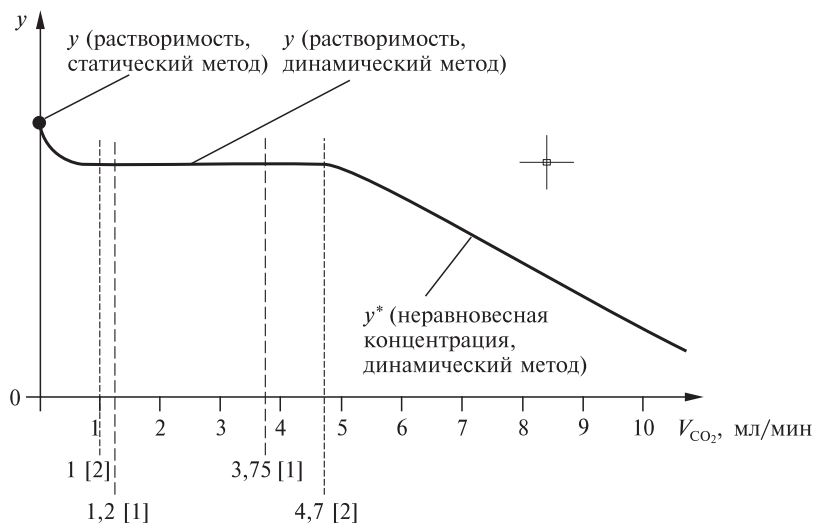


Рис. 3. Сравнение величин растворимости, полученных статическим методом и динамическим методом при варьировании расхода растворителя

ции растворенного стирола, то в исследовании [2] расход через измерительную ячейку определяли по показаниям шприцевого насоса. Пересчет данных работы [1] на условия измерительной ячейки (экстрактора) указывает на близкие значения расходов, использованных в сопоставляемых исследованиях: 1,2 — 3,7 мл/мин [1] и 1,0 — 4,7 мл/мин [2]. В одном и другом случаях отмечается, что за значения растворимости были приняты предельные (неизменные для некоторого диапазона изменения расхода растворителя) концентрации. При этом если в работе [1] такая процедура применена ко всем величинам растворимости, то в работе [2] подобная оценка была осуществлена лишь для 2—3 точек при минимальных давлениях (7,0 — 10,0 МПа). Для других значений давления за величину растворимости принимались концентрации стирола, полученные при таких же значениях расходов, что могло явиться одной из причин обсуждаемых различий в значениях растворимости. При этом причина погрешности могла заключаться как в неравновесности принятых за растворимость и зависящих от расхода концентраций, так и в капельном уносе, наличие которого, как правило, четко прослеживается при варьировании расхода растворителя.

Вместе с тем, капельному уносу в работе [2] было уделено определенное внимание. В частности, в целях минимизации так называемого «поршневого» эффекта в процессе исследований были изменены размеры измерительной ячейки — снижено значение отношения высоты к диаметру при сохранении цилиндрической формы (вместо стандартной ячейки, представленной в комплекте установки СФЭ-400, с внутренним диаметром 14 мм и объемом 25 мл использована ячейка с внутренним диаметром 40 мм и объемом 210 мл). Экстрактор, использованный в работе [1], имел внутренний диаметр 40 мм, объем 370 мл и, как и в работе [2], был изготовлен из нержавеющей стали.

В работе [2] исследована также зависимость получаемых результатов от высоты заполнения стиролом экстрактора. За растворимость принималось то значение, которое соответствовало некоторому «плато» на графике зависимости концентрации стирола в сверхкритическом  $CO_2$  от высоты заполнения. Однако, как и в

Таблица 1

Давление насыщенных паров некоторых жидкостей [5]

Вещество	Температура, К	Давление насыщенных паров, мм. рт. ст.
Стирол	323	24,40
Этилбензол	323	35,18
Толуол	323	92,12
Бензол	323	298,10

случае зависимости от расхода, подобная процедура в работе [2] была проведена лишь для нескольких экспериментальных точек при минимальных давлениях, что отнюдь не исключает возможности капельного уноса при других значениях параметров.

Высокая склонность стирола к спонтанной термической полимеризации [3] и крайне низкая растворимость полистирола в сверхкритическом диоксиде углерода [4] являются возможной причиной искажения результатов обсуждаемых измерений. Однако этому фактору внимание со стороны авторов обоих исследований [1, 2] не было уделено.

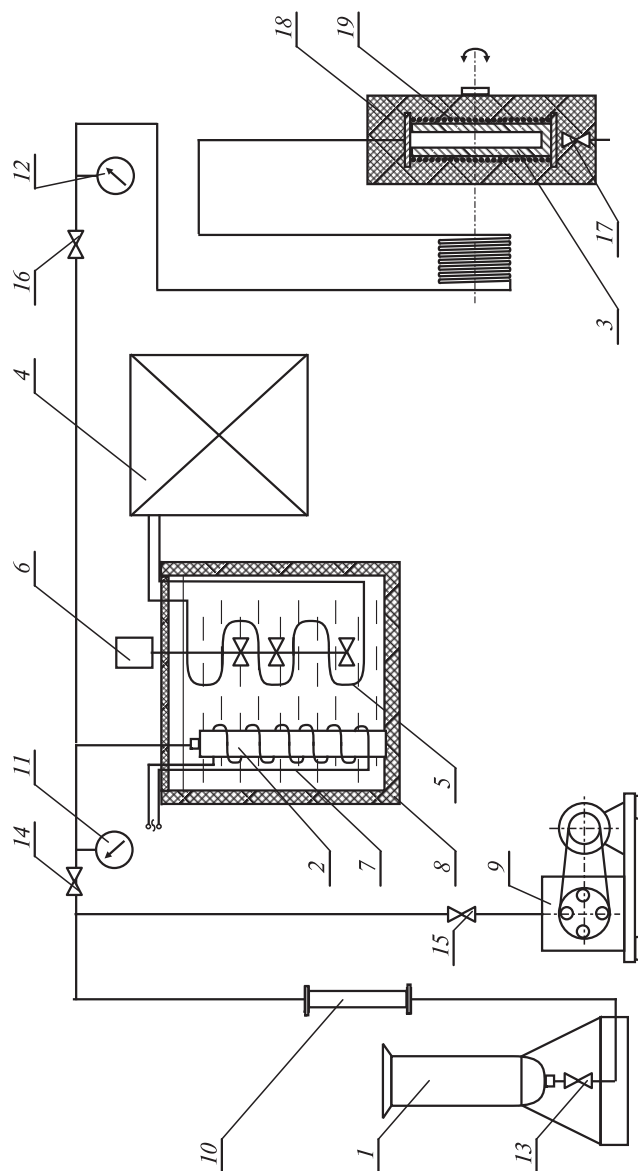
Информация о чистоте исследованных образцов в работе [1] отсутствует, тогда как в работе [2] для исследований был использован стирол марки СДМФК, содержащий 99,6 % основного вещества. Помимо этилбензола, являющегося основной примесью, образец содержал также такие ароматические соединения, как бензол, толуол и некоторые другие. Высокие значения давления насыщенных паров последних (таблица 1) могут явиться еще одним фактором, искажающим величину растворимости, получаемую в эксперименте. Два типа поведения растворимости (рис. 2), установленные в обсуждаемых работах и свойственные, как правило, водорастворимым веществам в одном случае и водонерастворимым — в другом, указывают на возможные различия в составе исследованных образцов.

Изложенные соображения обуславливают целесообразность проведения нового исследования растворимости более чистого образца стирола с использованием статического метода измерения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 4 представлена схема экспериментальной установки, реализующей статический метод измерения и использованной для исследования растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода.

Перед началом эксперимента предварительно вакуумированный сосуд равновесия 3 через вентиль 17 заполняется исследуемым веществом. Для этого к вентилю 17 посредством эластичного шланга временно присоединяется бюретка с краном. В бюретку заливается исследуемое вещество (стирол), открываются вентиль 17 и кран бюретки. После заполнения сосуда равновесия стиролом при атмосферном давлении до необходимого уровня кран бюретки и вентиль 17 закрываются. Бюретка демонтируется, а на ее место на стадии отбора пробы присоединяется штуцер пробоотборника 3 (рис. 5). Следующим после заполнения сосуда равновесия растворимым веществом является этап доведения температуры до необходимого значения и термостатирование. Далее с помощью термокомпрессора 2 в



**Рис. 4.** Схема экспериментальной установки, использованной для исследования растворимости стирола в сверхкритическом CO<sub>2</sub> статическим методом.

1 — баллон с CO<sub>2</sub>; 2 — термокомпрессор; 3 — сосуд равновесия; 4 — холодоагрегат; 5 — испаритель холодильного агрегата; 6 — перемешивающее устройство; 7 — электронагреватель; 8 — термостатирующий бак; 9 — вакуумный насос; 10 — фильтр-осушитель; 11, 12 — образцовые пружинные манометры; 13, 14, 15, 16, 17 — вентили высокого давления; 18 — термоизоляция; 19 — магнетиальный кабель

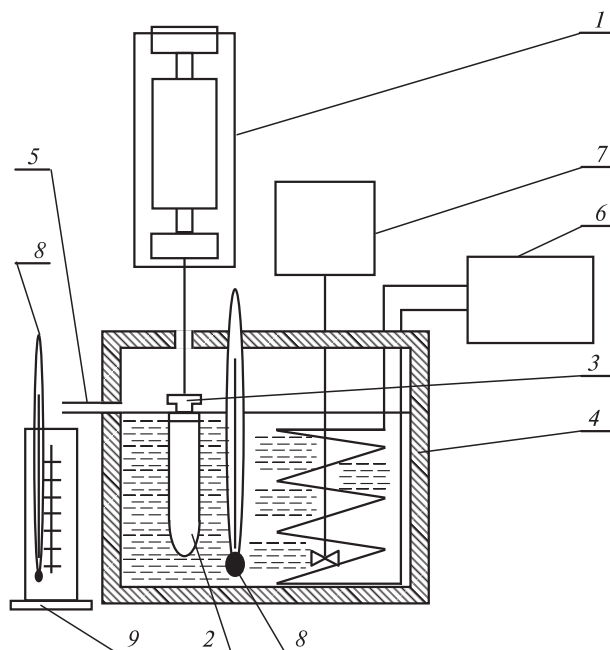


Рис. 5. Схема устройства для отбора пробы:

1 — сосуд равновесия; 2 — аналитическая часть пробоотборника; 3 — штуцер пробоотборника; 4 — корпус термостата; 5 — сливное отверстие; 6 — блок нагрева и термостатирования; 7 — перемешивающее устройство; 8 — термометры; 9 — мерный сосуд

сосуд равновесия подается диоксид углерода. Подача  $\text{CO}_2$  продолжается до достижения необходимого значения давления. В целях насыщения жидкой фазы диоксидом углерода и в целом достижения равновесия в двухкомпонентной двухфазной системе осуществляется интенсивное перемешивание содержимого сосуда равновесия. Для этого используется качающее устройство, вращающее сосуд равновесия с частотой 2 оборота в минуту. Факт достижения состояния равновесия в термодинамической системе устанавливается одним или двумя контрольными опытами с помощью отбора проб на анализ и/или по изменению давления в сосуде равновесия.

В первом случае анализируется содержание газа в жидкости через каждые 15 минут перемешивания. На начальном этапе растворения количество газа, содержащегося в жидкости, растет пропорционально времени перемешивания. Для фиксирования факта достижения равновесия по изменению давления перемешивание через определенные промежутки времени (15 мин) прекращается и производится измерение давления в сосуде равновесия. На начальном этапе растворения наблюдается систематическое уменьшение давления. Поддержание выбранного для конкретного опыта значения давления на фоне процесса растворения обеспечивается за счет нагнетания новых порций газа из термокомпрессора.

После завершения процедуры перемешивания сосуд равновесия закрепляется в вертикальном положении и газо-жидкостная смесь в целях сепарации сосуществующих фаз, как правило, отстаивается 1,0 — 1,5 часа. В обсуждаемых опытах при давлениях, превышающих 20,0 МПа, когда плотности стирола и сверхкритического диоксида углерода становятся сопоставимыми, это время увеличивалось до 4 — 5 часов.

По достижении равновесия осуществляется отбор пробы. Постоянство давления при пробоотборе обеспечивается за счет подачи в сосуд равновесия дополнительной порции газа из термокомпрессора. Проба отбирается в так называемую аналитическую часть пробоотборника (2 на рис. 5), представляющую собой тонкостенную резиновую колбу. Вес этой аналитической части (около 1 г) предварительно определяется на электронных весах Vibra с точностью  $\pm 0,0001$  г. Для того чтобы при отборе пробы разделение смеси происходило в аналитической части, а не на более раннем этапе в коммуникациях, штуцер пробоотборника 3 снабжен дросселирующим устройством, расположенным непосредственно на входе в аналитическую часть.

В термостат 4 заливается вода до нижней кромки сливного отверстия 5 и термостатируется при температуре ранее проведенного эксперимента. После этого аналитическая часть пробоотборника помещается в воду, в результате чего часть ее, по объему соответствующая объему пробы, вытесняется в мерную колбу 9. Объем этой пробы в проведенных экспериментах колеблется от 1000 до 3000 см<sup>3</sup> и определяется с точностью  $\pm 1$  см<sup>3</sup>.

Проба, отбираемая в аналитическую часть, представляет собой двухкомпонентную смесь стирола с диоксидом углерода. В результате дросселирования в штуцере пробоотборника происходит разделение пробы на газообразную (диоксид углерода) и жидкую (стирол) составляющие. Объем диоксида углерода в пробе определяется как объем пробы в целом за вычетом объема жидкой фазы в ней. Объем стирола в пробе рассчитывается на основе результатов взвешивания аналитической части 2 с жидкофазной составляющей. Для этого аналитическая часть снимается со штуцера пробоотборника 3, стравливается газовая фаза, перекрывается горловина для исключения доступа окружающего воздуха и осуществляется взвешивание.

Плотность диоксида углерода в анализируемой части отобранной пробы уточняется путем введения поправок [6], учитывающих атмосферное давление, гидростатическое давление столба жидкости (воды) над аналитической частью 2 и жесткость материала аналитической части. Далее по объему и уточненной плотности определяется масса диоксида углерода в пробе.

Описанная процедура позволяет рассчитывать значения растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода ( $y$ ) и сверхкритического диоксида углерода в стироле ( $x$ ).

Параметры границ области существования двухфазного равновесия при исследованных в настоящей работе температурах были установлены по наблюдениям фазового поведения термодинамической системы с использованием оптической ячейки, вошедшей в состав экспериментальной установки «RESS-100» фирмы «Thar Technologies, Inc.» (США), а также на основе данных, представленных в работе [7].

За пределами границы области существования двухфазного равновесия измерения растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода вновь проведены с использованием динамического метода. Однако, учитывая отмеченное выше влияние геометрических характеристик измерительной ячейки на эффективность решения проблемы капельного уноса растворяемого вещества, была изготовлена и использована ячейка, по размерам совпадающая с использованной в работе [1] и представляющая собой цилиндрический сосуд, изготовленный из нержавеющей стали, с внутренним диаметром 40 мм и высотой рабочей части 290 мм с рабочим объемом 370 мл.



Одной из возможных причин расхождения измеренных значений растворимости является полимеризация стирола. Содержание полимера (полистирола — ПС) определяли по показателю преломления в образцах, извлекаемых из сосуда равновесия (рис. 4 и 5) после завершения эксперимента по исследованию растворимости. В этом случае степень превращения стирола в полистирол определяется по следующему соотношению [3]:

$$m = \frac{\Delta n \cdot \rho_t \cdot 100}{V \cdot \rho \cdot k}, \quad \% \text{ вес.}, \quad (1)$$

где  $\Delta n = n_i - n_0$ ;  $n_i$  — показатель преломления образца стирола, использованного в исследовании растворимости при соответствующих  $t$  и  $P$ ;  $n_0$  — показатель преломления стирола при 293,5 К ( $1,5468 \pm 0,0001$ );  $\rho$  — плотность стирола при 298 К;  $V$  — объем анализируемого образца стирола;  $\rho_t$  — плотность стирола при температуре  $t$ , соответствующей проведенному эксперименту;  $k = 0,2$  — коэффициент контракции стирола при 120 °С.

Доля основного вещества в использованных в экспериментах диоксиде углерода и стироле составляла соответственно 99,4 % об. и 99,8 % вес.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений, проведенных на изотерме 323 К, представлены в таблице 2 и на рис. 6 и 7. Полученные в настоящей работе величины растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода оказались более близкими к значениям, приведенным в работе [1].

Различия в сопоставляемых экспериментальных данных, приведенные в таблице 2, выходят за пределы предполагаемой суммарной погрешности результатов измерений. В настоящей работе оцененная погрешность измерения растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода находится в пределах

Таблица 2

**Результаты исследования взаимной растворимости стирола и сверхкритического диоксида углерода на изотерме 323 К**

$P$ , МПа	Растворимость стирола в сверхкритическом диоксиде углерода $y$ , г/л [1]	Растворимость стирола в сверхкритическом диоксиде углерода $y$ , г/л (н. р. *)	Отклонение, %	Мольная доля (растворимость) $x$ CO <sub>2</sub> в стироле (н. р. *)
7,5		1,03		0,853
8,0	1,17	1,17	0,0	0,870
8,3		1,71		0,875
8,7		2,09		0,878
9,0	1,86	3,10	-66,6	0,880
9,2		3,60		0,881
11,0	9,16			

\* Настоящая работа.



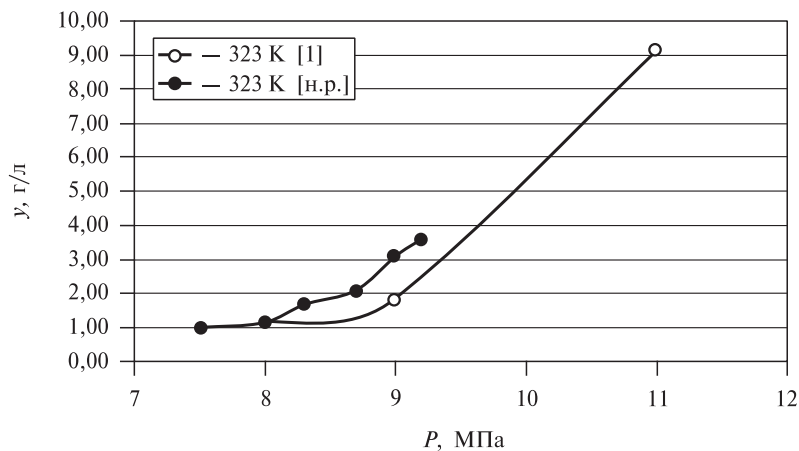


Рис. 6. Растворимость стирола в сверхкритическом диоксиде углерода на изотерме 323 К по результатам, представленным в [1] и полученным в настоящей работе с использованием ячейки фазового равновесия

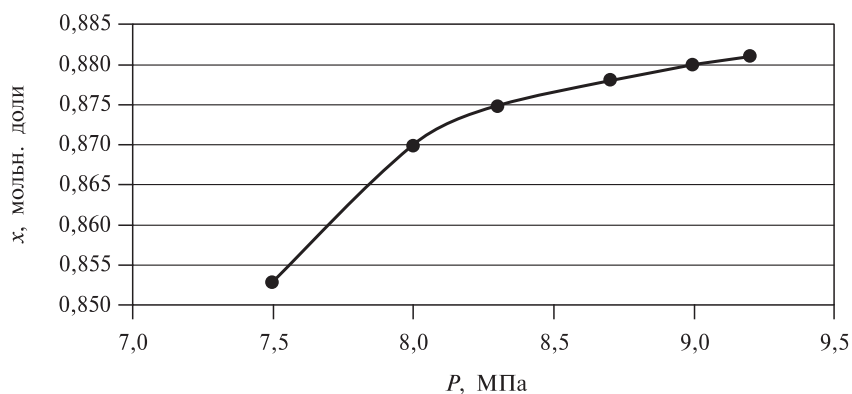
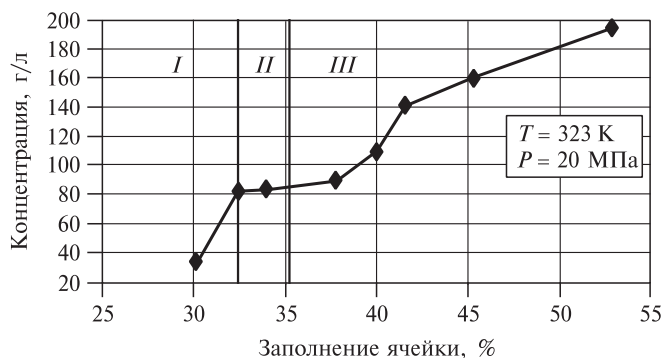


Рис. 7. Растворимость сверхкритического диоксида углерода в стироле на изотерме 323 К по результатам, полученным в настоящей работе с использованием ячейки фазового равновесия

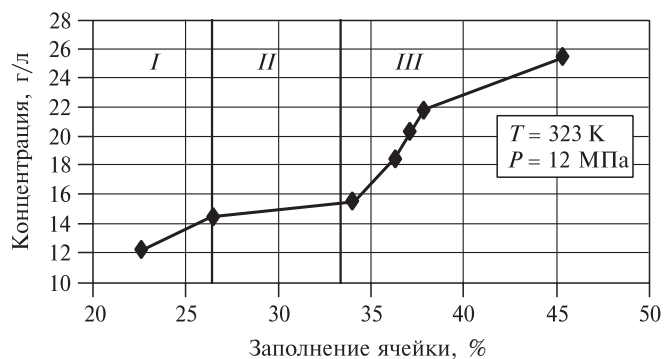
6,9 ÷ 9,3 %. Информация о погрешностях результатов измерений в работе [1] отсутствует.

Наблюдения фазового равновесия в системе «стирол — диоксид углерода» с использованием оптической ячейки отчетливо демонстрируют тот факт, что при определенных запредельных уровнях заливки стирола, превышающих оптимальный, растворение диоксида углерода в жидкой фазе в процессе его нагнетания, сопровождающееся увеличением объема жидкой фазы и движением границы раздела фаз в направлении верхней границы измерительного объема, может приводить к тому, что эта граница оказывается за пределами рабочего объема (в верхней отводящей трубке). В результате подаваемая дополнительная порция диоксида углерода лишь как поршень будет транспортировать жидкую фазу в сепаратор, приводя к нарушению принципов организации эксперимента.

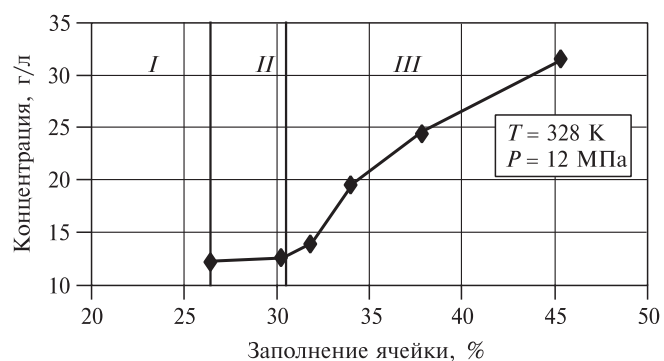
По этой причине процедуре измерения растворимости стирола в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  предшествовало изучение зависимости концентрации стирола в диоксиде



**Рис. 8.** Зависимость концентрации стирола в сверхкритическом диоксиде углерода от степени заполнения измерительной ячейки растворимым веществом при 323 К и 20 МПа: I — зона ненасыщенности сверхкритического диоксида углерода; II — зона равновесной концентрации; III — зона «капельного уноса»

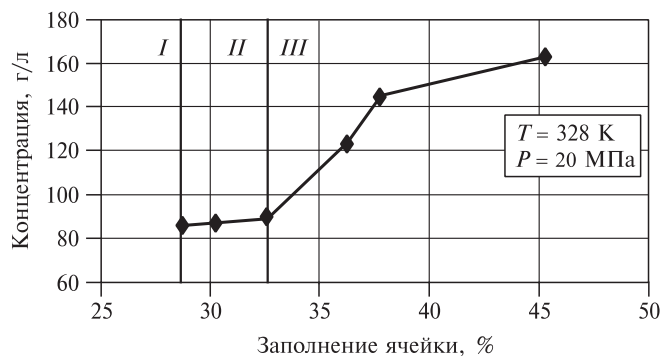


**Рис. 9.** Зависимость концентрации стирола в сверхкритическом диоксиде углерода от степени заполнения измерительной ячейки растворимым веществом при 323 К и 12 МПа: I — зона ненасыщенности сверхкритического диоксида углерода; II — зона равновесной концентрации; III — зона «капельного уноса»

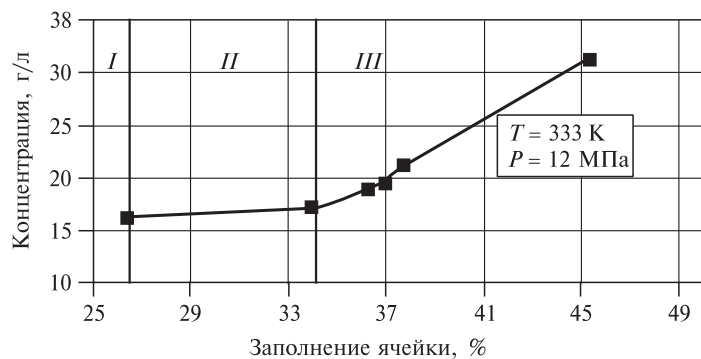


**Рис. 10.** Зависимость концентрации стирола в сверхкритическом диоксиде углерода от степени заполнения измерительной ячейки растворимым веществом при 328 К и 12 МПа: I — зона ненасыщенности сверхкритического диоксида углерода; II — зона равновесной концентрации; III — зона «капельного уноса»

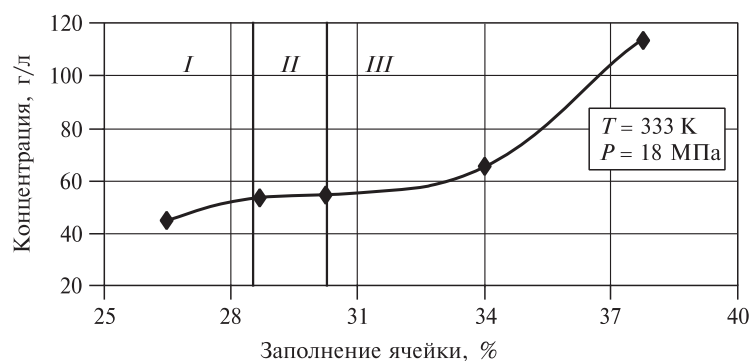
**Растворимость стирола в сверхкритическом диоксиде углерода**



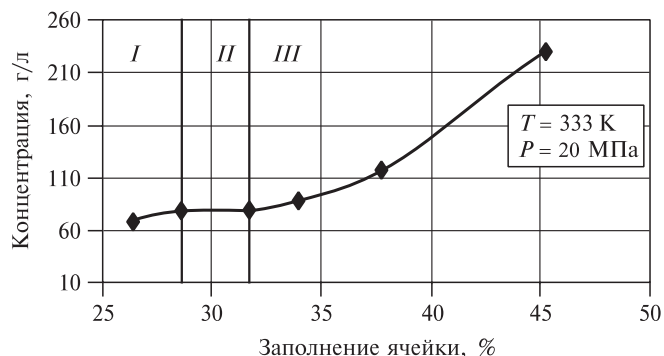
**Рис. 11.** Зависимость концентрации стирола в сверхкритическом диоксиде углерода от степени заполнения измерительной ячейки растворимым веществом при 328 К и 20 МПа: *I* — зона ненасыщенности сверхкритического диоксида углерода; *II* — зона равновесной концентрации; *III* — зона «капельного уноса»



**Рис. 12.** Зависимость концентрации стирола в сверхкритическом диоксиде углерода от степени заполнения измерительной ячейки растворимым веществом при 333 К и 12 МПа: *I* — зона ненасыщенности сверхкритического диоксида углерода; *II* — зона равновесной концентрации; *III* — зона «капельного уноса»



**Рис. 13.** Зависимость концентрации стирола в сверхкритическом диоксиде углерода от степени заполнения измерительной ячейки растворимым веществом при 333 К и 18 МПа: *I* — зона ненасыщенности сверхкритического диоксида углерода; *II* — зона равновесной концентрации; *III* — зона «капельного уноса»



**Рис. 14.** Зависимость концентрации стирола в сверхкритическом диоксиде углерода от степени заполнения измерительной ячейки растворимым веществом при 333 К и 20 МПа: *I* — зона ненасыщенности сверхкритического диоксида углерода; *II* — зона равновесной концентрации; *III* — зона «капельного уноса»

углерода от степени заполнения измерительной ячейки стиролом (рис. 8—14). Неизменность значения концентрации (зона II), отвечающая некоторому диапазону изменения степени заполнения, являлась основанием для ее принятия за равновесную концентрацию или искомую растворимость. Результаты исследования растворимости на изотермах 323 К, 328 К, 333 К приведены на рис. 15—17.

Нельзя не обратить внимание на изменение тенденции в поведении растворимости в диапазоне давлений, начиная с 22 МПа (рис. 15—17). Различия в значениях растворимости в рамках сопоставляемых работ существенно возрастают, сопровождаясь при этом изменением знака отличий. Одной из основных причин, влияющих — и, возможно, неодинаковым образом — на значение растворимости в этой термодинамической области параметров состояния, является полимеризация стирола [3].

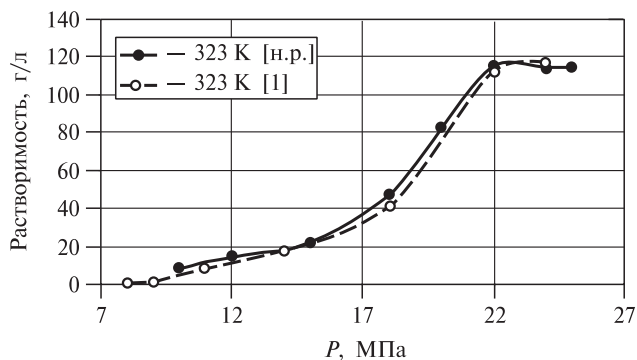
Для оценки возможного влияния полимеризации на измеряемые значения растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода в настоящей работе проведено исследование содержания полистирола в изучаемых средах.

Установлено, что даже в исходном стироле, в последующем использованном при исследовании растворимости, содержится полистирол в количестве 0,96 % вес., что безусловно сказывается на получаемых значениях растворимости. Если учесть возможные различия в природе ингибитора полимеризации (гидрохинон, *p-трет*-бутилпирокатехин, диоксим-*p*-хинон и др.) [3], как правило, присутствующего в образцах стирола, то можно прийти к выводу о том, что получаемые данные будут в немалой степени зависимы от состава исследованных образцов.

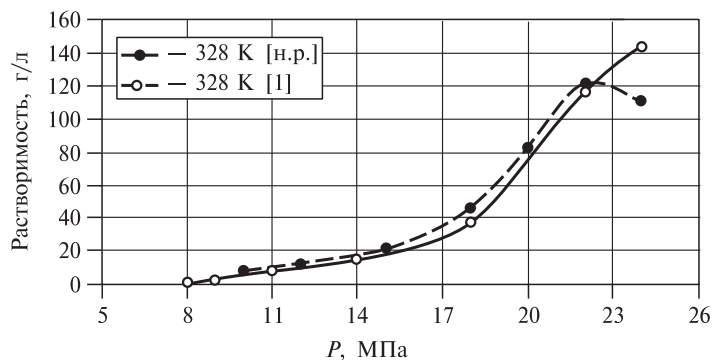
При 323 К и давлениях 18 МПа и 38 МПа содержание полистирола в образцах после измерения растворимости составило соответственно 2,32 % и 5,65 %. Содержание бесспорно значимое; что же касается его возможного влияния на измеряемую растворимость стирола в целом, можно упомянуть следующий факт, приведенный в монографии [4]: при 298 К полистирол с молекулярной массой 10940 не растворим в диоксиде углерода, находящемся под давлением 15,0 МПа.

Мы не приводим здесь значение растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода при 38 МПа, т. к. ввиду близости значений плотностей растворимого вещества и растворителя существуют сомнения в корректности полученного результата.

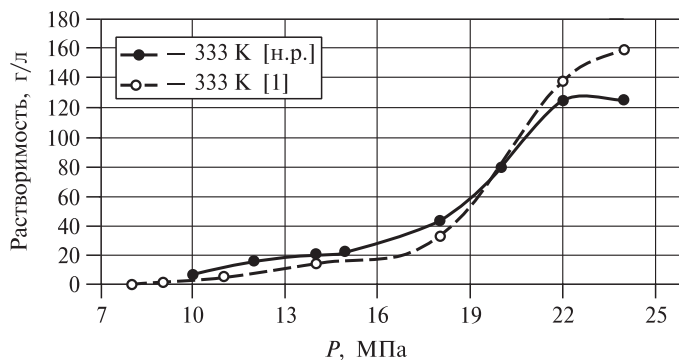
**Растворимость стирола в сверхкритическом диоксиде углерода**



**Рис. 15.** Растворимость стирола в сверхкритическом диоксиде углерода при 323 К по результатам настоящих исследований и [1] с использованием динамического (проточного) метода



**Рис. 16.** Растворимость стирола в сверхкритическом диоксиде углерода при 328 К по результатам настоящих исследований и [1] с использованием динамического (проточного) метода



**Рис. 17.** Растворимость стирола в сверхкритическом диоксиде углерода при 333 К по результатам настоящих исследований и [1] с использованием динамического (проточного) метода

Таблица 3

**Растворимость сверхкритического диоксида углерода в стироле при 323 К (настоящая работа) и полистироле (ПС) при 373,15 К [8]**

$P$ , МПа	$x$ , г $\text{CO}_2$ /г стирола	$P$ , МПа	$x$ , г $\text{CO}_2$ /г ПС
7,5	2,45	4,093	0,02350
8,0	2,79	6,038	0,03339
8,3	2,96	8,054	0,04204
8,7	3,04	12,631	0,05533
9,0	3,09	16,059	0,05956
9,2	3,13	20,067	0,05847

Если при изучении растворимости исследуемого образца в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  о растворимости содержащегося в стироле полистирола мы смогли сказать, что он просто нерастворим, то для уточнения растворимости сверхкритического диоксида углерода в стироле имеются опубликованные данные о растворимости  $\text{CO}_2$  в полистироле [8] (таблица 3).

Значительно более низкая растворимость сверхкритического диоксида углерода в полистироле в сопоставлении с его растворимостью в стироле должна однозначным образом влиять на характер поведения наблюдаемой растворимости  $\text{CO}_2$  в стироле, содержащем некоторое количество ПС (рис. 7).

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Развитие сверхкритических экстракционных процессов в значительной степени зависит от способности моделировать и точно предсказывать равновесие систем с участием сверхкритических флюидных сред. Однако до настоящего времени не существует надежной методики расчета растворимости веществ в сверхкритических флюидных растворителях. А охватить экспериментальными исследованиями все существующее многообразие частных случаев невозможно.

Значимое место в задаче описания растворимости занимают уравнения состояния. В известных соотношениях сжимаемость веществ при данных значениях давления и температуры находят путем решения кубического уравнения. Связь параметров уравнения состояния для многокомпонентных систем с критическими параметрами веществ устанавливают с помощью так называемых правил смешения.

В данной работе рассматривается задача математического моделирования растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода. Для этого воспользуемся уравнением, описанным в [9]:

$$\frac{\partial \ln y_k}{\partial p} = \frac{V_m^k}{RT} - \frac{1}{p} - \frac{\partial \ln \phi_k}{\partial p}, \quad (2)$$

где  $y_k$  — мольная доля  $k$ -го растворяемого вещества в растворителе;  $V_m^k$  — мольный объем этого вещества;  $p$  — давление системы;  $\phi_k$  — коэффициент летучести.

Проинтегрировав уравнение (2) по давлению в диапазоне от некоторого давления  $p_0$  до  $p$ , получим

$$\ln y_k = \ln y_0 + \frac{V_m^k}{RT}(p - p_0) - \ln \frac{p}{p_0} - \ln \frac{\phi_k}{\phi_k^0}, \quad (3)$$

где  $y_k^0 = y_k(p_0)$ ,  $\phi_k^0 = \phi_k(p_0)$ . Во многих случаях параметр уравнения  $p_0$  опускается, что на самом деле приводит к большим погрешностям. Поэтому уравнение для нахождения коэффициента летучести  $\phi_k$  было решено с учетом слагаемого  $p_0$ , что привело к минимизации ошибки.

Коэффициент летучести  $k$ -й компоненты при  $T, V = \text{const}$  согласно [9]:

$$\ln \phi_k = \int_{V_M}^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial n z}{\partial n_k} \right)_{T, V} - 1 \right] \frac{dV_M}{V_M} - \ln z, \quad (4)$$

где  $n = \sum_k n_k$  — общее количество молей в смеси;  $n_k$  — количество молей  $k$ -й компоненты;  $V_M = V/n$  — мольный объем смеси;  $z$  — коэффициент сжимаемости, определяемый из соответствующего уравнения состояния.

Для последующего определения коэффициента сжимаемости выбрано уравнение состояния Пенга — Робинсона

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2 + 2bV_M - b^2}, \quad (5)$$

$$z = \frac{PV_M}{RT}, \quad (6)$$

где  $a, b$  — параметры уравнения в рамках определенного закона смешения.

Выбран следующий вид соотношений:

$$a = \sum_{ij} \sigma_{ij} a_{ij} \left( \frac{b}{b_{ij}} \right)^{\beta_{ij}} y_i y_j \quad (7)$$

$$b = \sum_{ij} \gamma_{ij} b_{ij} \sqrt{y_i y_j}, \quad (8)$$

где  $a_{i,j} = a_{j,i}$ ,  $b_{i,j} = b_{j,i}$  представляют собой некоторые коэффициенты, зависящие от температуры и критических параметров ( $T_{кр}$  и  $P_{кр}$ ) компонентов смеси (будут определены далее);  $\sigma_{i,j} = \sigma_{j,i}$ ,  $\sigma_{i,i} = 1$ ,  $\gamma_{i,j} = \gamma_{j,i}$ ,  $\gamma_{i,i} = 1$ ,  $\beta_{i,j} = \beta_{j,i}$ ,  $\beta_{i,i} = 1$  — подгоночные параметры бинарного взаимодействия;  $y_i = n_i/n$  — мольная доля  $i$ -й компоненты в смеси.

В разных источниках используют различные параметры бинарного взаимодействия, чаще всего один подгоночный параметр  $\beta_{i,j}$  либо два параметра  $\sigma_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$  или  $\sigma_{i,j}$ ,  $\gamma_{i,j}$ . Здесь же используется три подгоночных коэффициента, а именно  $\sigma_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$  и  $\gamma_{i,j}$ .



Введем следующие обозначения:

$$\bar{b} = b \cdot n = \sum_{i,j} \gamma_{i,j} b_{i,j} \sqrt{n_i n_j}, \quad (9)$$

$$\bar{a} = a \cdot n^2 = \sum_{i,j} \sigma_{i,j} a_{i,j} \left( \frac{b}{b_{i,j}} \right)^{\beta_{i,j}} n_i n_j. \quad (10)$$

Найдем в подынтегральном выражении (4) производную  $\frac{\partial n z}{\partial n_k}$ . Для этого предварительно умножим уравнение (5) на  $\frac{n V_M}{RT}$  и, учитывая (6), получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial n z}{\partial n_k} &= \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \frac{n V_M}{V_M - b} - \frac{1}{RT} \frac{a n V_M}{V_M^2 + 2b V_M - b^2} \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \frac{V}{(V - \bar{b})/n} - \frac{1}{RT} \frac{V(\bar{a}/n^2)}{(V^2 + 2\bar{b}V - \bar{b}^2)/n^2} \right) = \\ &= V \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \frac{n}{V - \bar{b}} - \frac{1}{RT} \frac{\bar{a}}{V^2 + 2\bar{b}V - \bar{b}^2} \right) = \\ &= V \left[ \frac{1}{V - \bar{b}} + \frac{n}{(V - \bar{b})^2} \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} - \frac{1}{RT} \frac{1}{V^2 + 2\bar{b}V - \bar{b}^2} \frac{\partial \bar{a}}{\partial n_k} + \frac{2}{RT} \frac{\bar{a}(V - \bar{b})}{(V^2 + 2\bar{b}V - \bar{b}^2)^2} \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} \right] = \\ &= V \left[ \frac{1}{V - \bar{b}} + \left( \frac{n}{(V - \bar{b})^2} + \frac{2}{RT} \frac{\bar{a}(V - \bar{b})}{(V^2 + 2\bar{b}V - \bar{b}^2)^2} \right) \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} - \frac{1}{RT} \frac{1}{V^2 + 2\bar{b}V - \bar{b}^2} \frac{\partial \bar{a}}{\partial n_k} \right] = \\ &= \frac{V_M}{V_M - b} + \left( \frac{V_M}{(V_M - b)^2} + \frac{2}{RT} \frac{a(V_M - b)V_M}{(V_M^2 + 2bV_M - b^2)^2} \right) \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} - \frac{1}{RTn} \frac{V_M}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} \frac{\partial \bar{a}}{\partial n_k} \quad (11) \end{aligned}$$

Подставив (11) в (4), будем иметь

$$\begin{aligned} \ln \phi_k &= b \int_{V_M}^{\infty} \frac{dV_M}{V_M(V_M - b)} + \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} \int_{V_M}^{\infty} \frac{dV_M}{(V_M - b)^2} + \frac{2a}{RT} \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} \int_{V_M}^{\infty} \frac{V_M - b}{(V_M^2 + 2bV_M - b^2)^2} dV_M - \\ &- \frac{1}{RTn} \frac{\partial \bar{a}}{\partial n_k} \int_{V_M}^{\infty} \frac{dV_M}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} - \ln z. \quad (12) \end{aligned}$$

Рассмотрим каждый интеграл в отдельности в предположении, что  $V_M > b$ :

$$\int_{V_M}^{\infty} \frac{dV_M}{V_M(V_M - b)} = -\frac{1}{b} \ln \left( \frac{V_M}{V_M - b} \right) \Big|_{V_M}^{\infty} = \frac{1}{b} \ln \left( \frac{V_M}{V_M - b} \right) = -\frac{1}{b} \ln \left( 1 - \frac{b}{V_M} \right); \quad (13)$$

$$\int_{V_M}^{\infty} \frac{dV_M}{(V_M - b)^2} = -\frac{1}{V_M - b} \Big|_{V_M}^{\infty} = \frac{1}{V_M - b}; \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \int_{V_M}^{\infty} \frac{V_M - b}{(V_M^2 + 2bV_M - b^2)^2} dV_M &= \frac{1}{2b} \frac{V_M}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} \Big|_{V_M}^{\infty} + \\ &+ \frac{1}{4\sqrt{2}b^2} \ln \left( \frac{V_M + (1 - \sqrt{2})b}{V_M + (1 + \sqrt{2})b} \right) \Big|_{V_M}^{\infty} = \\ &= -\frac{1}{2b} \frac{V_M}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} - \frac{1}{4\sqrt{2}b^2} \ln \left( \frac{V_M + (1 - \sqrt{2})b}{V_M + (1 + \sqrt{2})b} \right); \end{aligned} \quad (15)$$

$$\int_{V_M}^{\infty} \frac{dV_M}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} = -\frac{1}{2\sqrt{2}b} \ln \left( \frac{V_M + (1 - \sqrt{2})b}{V_M + (1 + \sqrt{2})b} \right) \Big|_{V_M}^{\infty} = -\frac{1}{2\sqrt{2}b} \ln \left( \frac{V_M + (1 - \sqrt{2})b}{V_M + (1 + \sqrt{2})b} \right). \quad (16)$$

Подставив (13)–(16) в (12), получим

$$\begin{aligned} \ln \phi_k &= -\ln \left( 1 - \frac{b}{V_M} \right) + \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} \frac{1}{V_M - b} - \frac{a}{RTb} \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} \frac{V_M}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} - \\ &- \frac{a}{2\sqrt{2}RTb^2} \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} \ln \left( \frac{V_M + (1 - \sqrt{2})b}{V_M + (1 + \sqrt{2})b} \right) + \frac{1}{2\sqrt{2}RTbn} \frac{\partial \bar{a}}{\partial n_k} \ln \left( \frac{V_M + (1 - \sqrt{2})b}{V_M + (1 + \sqrt{2})b} \right) - \\ - \ln z &= -\ln \left| 1 - \frac{b}{V_M} \right| + \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} \left( \frac{1}{V_M - b} - \frac{a}{RTb} \frac{V_M}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} \right) + \\ &+ \frac{1}{2\sqrt{2}RTb} \left( \frac{1}{n} \frac{\partial \bar{a}}{\partial n_k} - \frac{a}{b} \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} \right) \ln \left( \frac{V_M + (1 - \sqrt{2})b}{V_M + (1 + \sqrt{2})b} \right) - \ln z. \end{aligned} \quad (17)$$

Преобразуем в (17) выражение в круглых скобках второго слагаемого:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_M - b} - \frac{a}{RTb} \frac{V_M}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} &= \frac{1}{b} \frac{V_M}{V_M - b} - \frac{a}{RTb} \frac{V_M}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} + \\ &+ \frac{1}{V_M - b} - \frac{1}{b} \frac{V_M}{V_M - b} = \frac{1}{b} \left( \frac{V_M}{V_M - b} - \frac{1}{RT} \frac{aV_M}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} \right) - 1. \end{aligned}$$

Учитывая (5) и (6), будем иметь

$$\frac{1}{V_M - b} - \frac{a}{RTb} \frac{V_M}{V_M^2 + 2bV_M - b^2} = \frac{z}{b} - 1. \quad (18)$$

Введем обозначения

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad (19)$$

тогда формула (17) с учетом (6), (18), (19) переписывается в виде

$$\begin{aligned} \ln \phi_k = & -\ln\left(1 - \frac{B}{z}\right) + \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} \left(\frac{z}{b} - 1\right) + \frac{a}{2\sqrt{2}RTb} \left(\frac{1}{na} \frac{\partial \bar{a}}{\partial n_k} - \frac{1}{b} \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k}\right) \times \\ & \times \ln\left(\frac{z + (1 - \sqrt{2})B}{z + (1 + \sqrt{2})B}\right) - \ln z = -\ln|z - B| + \frac{1}{b} \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} (z - 1) + \\ & + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{1}{na} \frac{\partial \bar{a}}{\partial n_k} - \frac{1}{b} \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k}\right) \ln\left(\frac{z + (1 - \sqrt{2})B}{z + (1 + \sqrt{2})B}\right). \end{aligned} \quad (20)$$

Выпишем выражения для производных:

$$\frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} = \frac{1}{\sqrt{n_k}} \sum_j \gamma_{k,j} b_{k,j} \sqrt{n_j} = \frac{1}{\sqrt{y_k}} \sum_j \gamma_{k,j} b_{k,j} \sqrt{y_j}; \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{a}}{\partial n_k} = & 2 \sum_j \sigma_{k,j} a_{k,j} \left(\frac{b}{b_{k,j}}\right)^{\beta_{k,j}} n_j + \frac{\partial b}{\partial n_k} \sum_{i,j} \frac{\sigma_{i,j} a_{i,j}}{b_{i,j}^{\beta_{i,j}}} \beta_{i,j} b^{\beta_{i,j}-1} n_i n_j = \\ = & 2 \sum_j \sigma_{k,j} a_{k,j} \left(\frac{b}{b_{k,j}}\right)^{\beta_{k,j}} n_j + \frac{b}{n} \left(\frac{1}{b} \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} - 1\right) \sum_{i,j} \frac{\sigma_{i,j} a_{i,j}}{b_{i,j}^{\beta_{i,j}}} \beta_{i,j} b^{\beta_{i,j}-1} n_i n_j = \\ = & 2n \sum_j \sigma_{k,j} a_{k,j} \left(\frac{b}{b_{k,j}}\right)^{\beta_{k,j}} y_j + n \left(\frac{1}{b} \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} - 1\right) \sum_{i,j} \sigma_{i,j} a_{i,j} \beta_{i,j} \left(\frac{b}{b_{i,j}}\right)^{\beta_{i,j}} y_i y_j. \end{aligned} \quad (22)$$

Введем обозначения

$$A_k = \frac{2}{a} \sum_j \sigma_{k,j} a_{k,j} \left(\frac{b}{b_{k,j}}\right)^{\beta_{k,j}} y_j, \quad (23)$$

$$B_k = \frac{1}{b} \frac{\partial \bar{b}}{\partial n_k} = \frac{1}{b\sqrt{y_k}} \sum_j \gamma_{k,j} b_{k,j} \sqrt{y_j}, \quad (24)$$

$$C_k = \frac{1}{a} (B_k - 1) \sum_{i,j} \sigma_{i,j} a_{i,j} \beta_{i,j} \left(\frac{b}{b_{i,j}}\right)^{\beta_{i,j}} y_i y_j, \quad (25)$$

получим окончательное выражение для коэффициента летучести

$$\ln \phi_k = B_k (z - 1) - \ln(z - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} (A_k + C_k - B_k) \ln\left(\frac{z + (1 - \sqrt{2})B}{z + (1 + \sqrt{2})B}\right), \quad (26)$$

где коэффициент сжимаемости  $z$  находится из эквивалентного уравнениям (5), (6) выражения

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^3 - B^2) = 0. \quad (27)$$

В зависимости от выбора подгоночных коэффициентов  $\sigma_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$  и  $\gamma_{i,j}$  можно получить различные правила смешения [9].

Если  $\sigma_{i,j} = 1 \forall i, j$  и  $\gamma_{i,j} = \begin{cases} 1, & i=j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$ , то получаем правила смешения

$$a = \sum_{i,j} a_{i,j} \left( \frac{b}{b_{i,j}} \right)^{\beta_{i,j}} y_i y_j, \quad b = \sum_i b_{i,i} y_i. \quad (28)$$

Если  $\gamma_{i,j} = \begin{cases} 1, & i=j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$ , то получаем правила

$$a = \sum_{i,j} \sigma_{i,j} a_{i,j} \left( \frac{b}{b_{i,j}} \right)^{\beta_{i,j}} y_i y_j, \quad b = \sum_i b_{i,i} y_i. \quad (29)$$

Если положить только  $\beta_{i,j} = 0 \forall i, j$ , то получаем следующие правила смешения:

$$a = \sum_{i,j} \sigma_{i,j} a_{i,j} y_i y_j, \quad b = \sum_{i,j} \gamma_{i,j} b_{i,j} \sqrt{y_i y_j}. \quad (30)$$

Расчет подгоночных коэффициентов для различных правил смешения будем производить исходя из наилучшего среднеквадратичного приближения к имеющимся экспериментальным данным.

Пусть имеется набор значений экспериментальных данных, полученных при различных давлениях и фиксированной температуре:  $\bar{y}_k^s = \bar{y}_k(p_s)$ ,  $s = 0, \dots, n$ ; тогда, в общем случае, подгоночные параметры  $\sigma_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$  и  $\gamma_{i,j}$  будем определять, следуя [10], из условия

$$\min_{\sigma, \gamma, \beta} \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{s=0}^n \left( \frac{\bar{y}_k^s - y_k(p_s)}{\bar{y}_k^s} \right)^2}, \quad (31)$$

где  $y_k(p_s)$  определяются из выражения (3) путем подстановки в его правую часть соответствующих значений  $p_s$  и  $\bar{y}_k^s$ .

Поскольку трудно что-либо сказать о свойствах функционала (31), применять для его минимизации специальные градиентные или релаксационные методы не представляется возможным, поэтому для нахождения подгоночных параметров был применен хотя и трудоемкий в вычислительном плане, но вполне надежный метод пошагового сканирования.

После определения параметров  $\sigma_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$  и  $\gamma_{i,j}$  будем считать уравнение (3) некой аппроксимацией функции зависимости растворимости от давления при фиксированной температуре. Однако, как видно из этого уравнения, оно может иметь в допустимом интервале не единственное решение  $y_k$  при заданном давлении  $p$ , что подтверждается и численными экспериментами. В данном случае выражение

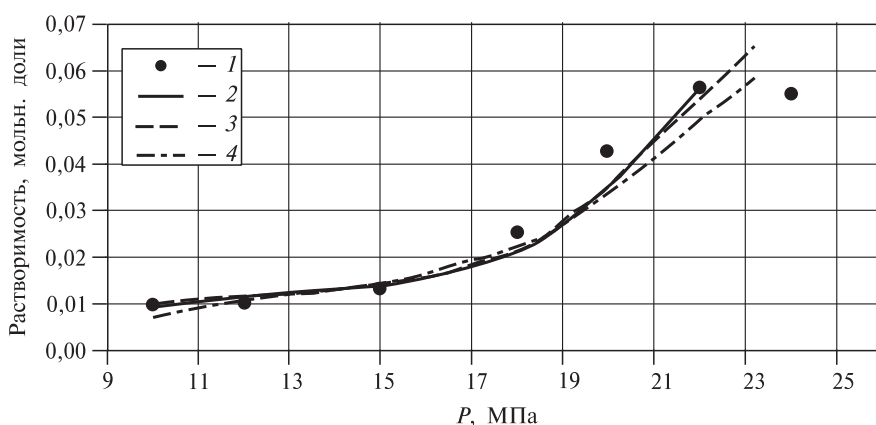
(3) применялось лишь для уточнения значений кусочно-линейного интерполянта экспериментальных данных в заданном диапазоне давлений.

По описанной выше методике были проведены расчеты и сравнение полученных результатов с нашими экспериментальными данными. В таблице 4 показаны подгоночные параметры и среднеквадратичная погрешность описания  $\Delta$ , полученная по формуле (31) (выделенные курсивом подгоночные параметры для данного эксперимента были фиксированными). На рис. 18—20 приведены зависимости растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода на изотермах 323 К, 328 К, 333 К. Приведенные данные показывают, что при этих температурах в диапазоне давлений 8 ÷ 24 МПа использование уравнения Пенга —

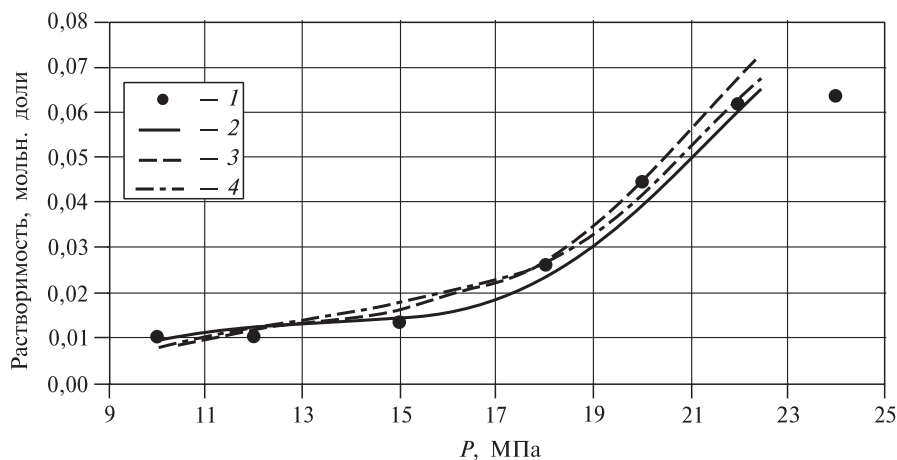
Таблица 4

**Результаты численных экспериментов**

$\sigma_{i,j}$	$\beta_{i,j}$	$\gamma_{i,j}$	$\Delta$	Формулы
		<i>T = 323 К</i>		
1,0885	2,2969	0,0000	0,0927	(6), (7)
0,6061	<i>0,0000</i>	0,0044	0,1402	(29)
<i>1,0000</i>	1,6803	<i>0,0000</i>	0,1466	(28)
		<i>T = 328 К</i>		
1,0925	2,5628	0,0000	0,1176	(6), (7)
0,7287	<i>0,0000</i>	0,0320	0,1417	(29)
<i>1,0000</i>	1,7041	<i>0,0000</i>	0,1651	(28)
		<i>T = 333 К</i>		
0,9707	2,2029	0,0000	0,0890	(6), (7)
0,6411	<i>0,0000</i>	0,0029	0,1108	(29)
<i>1,0000</i>	2,0146	<i>0,0000</i>	0,1220	(28)

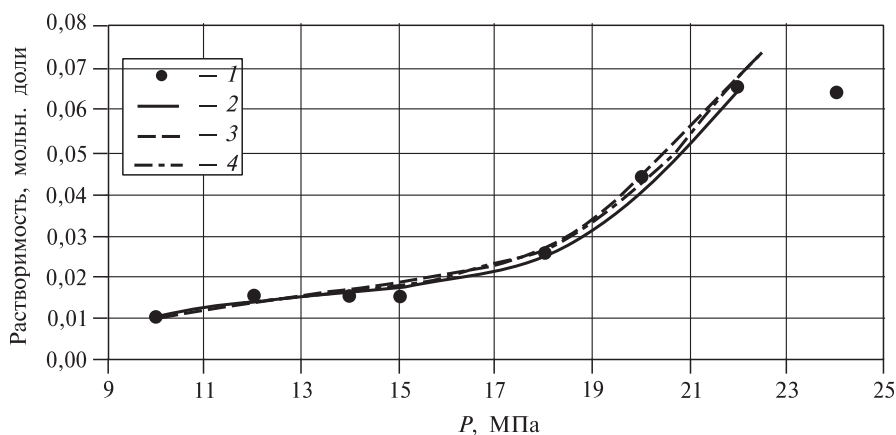


**Рис. 18.** Растворимость стирола в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  при 323 К:  
1 — экспериментальные данные; 2 — описание с использованием трех подгоночных параметров ( $\sigma_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$ ,  $\gamma_{i,j}$ ); 3 — описание с использованием двух подгоночных параметров ( $\gamma_{i,j}$ ,  $\sigma_{i,j}$ ); 4 — описание с использованием одного подгоночного параметра ( $\beta_{i,j}$ )



**Рис. 19.** Растворимость стирола в сверхкритическом CO<sub>2</sub> при 328 К:

1 — экспериментальные данные; 2 — описание с использованием трех подгоночных параметров ( $\sigma_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$ ,  $\gamma_{i,j}$ ); 3 — описание с использованием двух подгоночных параметров ( $\gamma_{i,j}$ ,  $\sigma_{i,j}$ ); 4 — описание с использованием одного подгоночного параметра ( $\beta_{i,j}$ )



**Рис. 20.** Растворимость стирола в сверхкритическом CO<sub>2</sub> при 333 К:

1 — экспериментальные данные; 2 — описание с использованием трех подгоночных параметров ( $\sigma_{i,j}$ ,  $\beta_{i,j}$ ,  $\gamma_{i,j}$ ); 3 — описание с использованием двух подгоночных параметров ( $\gamma_{i,j}$ ,  $\sigma_{i,j}$ ); 4 — описание с использованием одного подгоночного параметра ( $\beta_{i,j}$ )

Робинсона для определения величин растворимости позволяет достичь значений погрешностей (8 — 15 %), характерных для экспериментального исследования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ экспериментальных данных по растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода, приведенных в [1, 2], а также полученных в настоящей работе, позволяет сделать следующие выводы:

— различия в содержании основной компоненты в исследованных образцах, высокая склонность стирола к полимеризации, различия в природе ингибитора полимеризации (как правило, присутствующего в товарном стироле), высокая ле-

тучесть характерных для стирола примесей и некоторые другие факторы могут значимо влиять на результаты исследования растворимости, тем самым усложняя проведение сопоставительного анализа;

- велика вероятность того, что в работе [2] среди факторов, оказывавших искажающее влияние на результаты исследования растворимости, преобладали капельный унос и высокое содержание полимерной фазы в исследованных образцах;
- в работе [1] в качестве факторов, искажающих результаты измерений, но в меньшей степени, могли также фигурировать присутствие полимерной фазы и некоторая неравновесность концентрации стирола в сверхкритическом диоксиде углерода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang C., Pan Q., Pan Z. J. of Supercritical Fluids. 1998. Vol. 12. P. 1.
  2. Сагдеев А.А., Галлямов Р.Ф., Каюмов Р.А., Петухов А.А., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 1. С. 32.
  3. Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев В.Н., Файдель Г.И. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. М.: Химия, 1975. 85 с.
  4. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2000. 328 с.
  5. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. 10-е изд. Л.: Химия, 1987. 576 с.
  6. Патент № 2292538.
  7. Suppes G.J., McHugh M.A. J. Chem. Eng. Data. 1989. Vol. 34. No. 3. P. 310.
  8. Sato Y., Tkikawa T., Takishima S., Masuoka H. J. of Supercritical Fluids. 2001. Vol. 19. P. 187.
  9. Van Ness H.C., Abbott M.M. AIChE J. 1979. Vol. 25. No. 4. P. 645.
  10. Ashour I. Representation of solid-supercritical phase equilibria using cubic equation of state / Ashour I., Almehaideb R., Fateen S.-E., Aly G. // Fluid Phase Equil. 2000. Vol. 167. P. 41.
- 

### SOLUBILITY OF STYRENE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

**<sup>1</sup>A. T. Tuhvatova, <sup>1</sup>R. A. Kayumov, <sup>2</sup>V. F. Khairutdinov, <sup>1</sup>A. A. Sagdeev,  
<sup>1</sup>N. N. Sarimov, <sup>2</sup>F. M. Gumerov, <sup>2</sup>F. R. Gabitov, <sup>2</sup>S. I. Volfson**

<sup>1</sup>*Nizhnekamsk Institute of Chemical Technology, Nizhnekamsk, Russia*  
<sup>2</sup>*Kazan State Technical University, Kazan, Russia*

Possible origins of discrepancies in the values of styrene solubility in supercritical carbon dioxide obtained using a dynamic (flow) method are analyzed. The results of the solubility measurements obtained using a more profound static method are presented. The effect of the styrene polymerization in the conditions of solubility measurements at elevated pressures onto the results of experiments is evaluated. The mathematical model of solubility in the framework of the Peng — Robinson equation of state that accounts three adjustment parameters is presented and applied to the description of the obtained experimental data in the «styrene — carbon dioxide» system.

**Key words:** styrene, supercritical carbon dioxide, solubility, static and dynamic methods of measurements, solubility description, Peng — Robinson equation.

---