

ОПИСАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА В УГЛЕВОДОРОДАХ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

А.В. Радаев — Альметьевский государственный технологический университет «Высшая школа нефти», Альметьевск, Россия. ORCID: 0000-0002-7406-0984. Эл. почта: a.radaev@agni-rt.ru (для переписки)

А.Н. Сабирзянов — Казанский национальный исследовательский университет, Казань, Татарстан, Россия. ORCID: 0000-0003-3310-6875. Эл. почта: sabirzyanov_2026@mail.ru

И.Д. Закиев — Казанский национальный исследовательский университет. Казань, Татарстан, Россия. Эл. почта: trargo@mail.ru

© Поступила в редакцию 15.06.2025 г. Прошла рецензирование 06.10.2025 г.
Принята в печать 21.12.2025 г.

Предложен метод описания растворимости сверхкритических (СК) флюидов в углеводородах с использованием эмпирических параметров, определяемых методом минимизации функции ошибок. Проведен расчет растворимости СК-СО₂ в циклогексане и керосине при 313 К и различных давлениях. Среднеквадратичное отклонение рассчитанных по предлагаемой методике значений от экспериментальных данных составило не более 8,2 %.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритический флюид, растворимость сверхкритического флюида в углеводородах, эмпирическая зависимость, уравнение состояния.

ВВЕДЕНИЕ

Методы описания растворимости твердых и жидких веществ в сверхкритических флюидах приведены в работах [1–6]. Уравнения представляют собой эмпирические зависимости растворимости от плотности растворителя, к ним относятся уравнения Мендеза—Тейи [1, 2, 3] и Крастила [5, 6]. Существуют зависимости, учитывающие плотность растворяемого вещества [2], энтальпию раствора и температуру плавления твердого вещества [7, 8], а также эмпирические уравнения, коэффициенты в которых определяются экспериментальными данными [9–11].

Существуют методы описания растворимости, основанные на использовании различных уравнений состояния, таких как уравнения Пенга—Робинсона, Соава—Редлиха—Квонга, А.И. Брусилковского [12], являющиеся уравнениями ван-дер-ваальсовского типа, используемые для расчета летучести. При этом критические параметры индивидуальных веществ определяются по уравнениям Ли—Кесслера, Рирази—Дауберта, Дауберта и Сима [12, 13].

Известны также методики описания растворимости СК-флюидов в жидкостях и жидких углеводородах, предложены многопараметрические уравнения, параметры которых определяются расчетным путем по значениям молекулярной массы жидкости, значений критической температуры, критического давления и фактора ацентричности [14], а также уравнения с эмпирическими

параметрами [15]. Такой подход позволяет описать экспериментальные результаты с неопределенностью, не превышающей 4,5 % [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Авторами создана экспериментальная установка и разработана методика проведения эксперимента [16, 17], позволяющая получать термодинамически согласованные результаты по растворимости СК-флюидов в углеводородах и количеству вытесняемого углеводорода сверхкритическим флюидом из пористой среды. На экспериментальной установке проведены пробные опыты и получены результаты по растворимости СК-СО₂ в циклогексане, керосине и трансформаторном масле [18].

Для описания растворимости сверхкритического СО₂ в углеводородах автором разработано эмпирическое уравнение, которое выглядит следующим образом:

$$y_1 = A_1/P + A_2 + A_3, \quad (1)$$

где y_1 — мольная доля СО₂ в растворе; P — давление, Па; A_1/P — эмпирический коэффициент; $A_2 = \varphi$ — эмпирический коэффициент, равный коэффициенту летучести диоксида углерода; $A_3 = P v_1^{\text{CO}_2}/RT$; $v_1^{\text{CO}_2}$ — молярный объем, м³/кмоль; R — универсальная газовая постоянная, Па·м³/моль·К; T — абсолютная температура, К. Коэффициенты A_1/P , A_2 и A_3 выражаются в долях единицы.

Коэффициент летучести СО₂ φ определяется по уравнению [12]:

$$\ln \varphi_i = \ln(z - B_m) - \frac{A_m}{(C_m - D_m)} \cdot \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N (1 - x_j) a_{ij}}{a_m} - \frac{c_i - d_i}{c_m - d_m} \right) \cdot \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \frac{B_i}{z - B_m} - \frac{A_m}{C_m - D_m} \left(\frac{C_i}{z + C_m} - \frac{D_i}{z + D_m} \right) \quad (2)$$

где $z = Pv/RT$ — коэффициент сжимаемости; x_i — мольная доля i -го компонента; $a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (a_i \cdot a_j)^{0,5}$, k_{ij} — коэффициент бинарного взаимодействия. Параметры A , B , C , D определяют следующим образом [12]: $A = aP/(RT)^2$; $B = bP/RT$; $C = cP/RT$; $D = dP/RT$; коэффициенты с индексами i и m относятся к i -му компоненту и к смеси соответственно.

Уравнение состояния А.И. Брусилковского относительно коэффициента сжимаемости z :

$$z^3 + (C + D - B - 1)z^2 + (A - BC + CD - BD - D - C)z - (BCD + CD + AB) = 0.$$

Для индивидуальных веществ коэффициенты a , b , c , d с учетом известных значений критической температуры T_c и критического давления P_c вычисляются по уравнениям [12]:

$$a = \alpha(RT_c)^2/P_c, \quad b = \beta RT_c/P_c, \quad c = \sigma RT_c/P_c, \quad d = \delta RT_c/P_c,$$

где $\alpha = \Omega_C^3$; $\beta = Z_C^* + \Omega_C - 1$; $\sigma = Z_C^* + \Omega_C [0,5 + (\Omega_C - 0,75)^{0,5}]$; $\delta = -Z_C^* + \Omega_C [0,5 - (\Omega_C - 0,75)^{0,5}]$.

Для смеси веществ $a_m = \sum_{i=1}^N a_{ij} x_i x_j$, $b_m = \sum_{i=1}^N x_i b_i$, $c_m = \sum_{i=1}^N x_i c_i$, $d_m = \sum_{i=1}^N x_i d_i$.

Z_C^* и Ω_C — независимые параметры уравнения состояния. В соответствии с рекомендациями [12] $Z_C^* = 0,3357 - 0,294\omega$. Для ряда веществ, например, для диоксида углерода, значения Z_C^* и Ω_C являются табличными.

В настоящей работе осуществляли расчет критической температуры и критического давления для циклогексана и керосина.

Значение критической температуры рассчитывали по уравнениям Ли—Кесслера [20] и Риизи—Дауберта [20]:

$$T_c = 189,833 + 450,56\rho_{15} + (0,4244 + 0,11745\rho_{15})T_{bv} + [(0,1141 - 1,00688\rho_{15}) \cdot 10^5] / T_{bv}, \quad (3)$$

где ρ_{15} — относительная плотность углеводорода при 15 °С.

Значение критического давления, МПа [12]:

$$\ln P_c = 3,3869 \cdot (0,0566 / \rho_{15}) - [0,436392 \cdot (4,12164 / \rho_{15}) + (0,213426 / (\rho_{15})^2)] \cdot 10^{-3} T_{bv} + [4,75794 \cdot (11,81952 / \rho_{15}) + 1,530155 / (\rho_{15})^2] \cdot 10^{-7} T_{bv}^2 - [2,450548 \cdot (9,900986 / (\rho_{15})^2)] \cdot 10^{-10} T_{bv}^3. \quad (4)$$

Ацентричный фактор рассчитывали по уравнению Ли—Кесслера и Эдмистера [20]:

$$\omega = (\ln \pi_b - 5,92714 + (6,09648 / \tau_b) + 1,28862 \ln \pi_b - 0,169347 \tau_b^2) / (15,2518 + (15,6875 / \tau_b) - 13,4721 \ln \pi_b + 0,43577 \tau_b^6), \quad (5)$$

где $\pi_b = 0,101325 / P_c$; $\tau_b = T_{bv} / T_c$, где T_{bv} — среднеобъемная температура кипения, К; для индивидуальных углеводородов она определяется в соответствии с рекомендациями [13] по $M-d-n$ -методу, который позволяет вычислить температуру кипения, зная молекулярную массу (M), относительную плотность (d) и показатель преломления (n) углеводорода. Эти параметры легко можно получить на соответствующем оборудовании. Так, молекулярная масса углеводорода вычисляется экспериментально криоскопическим методом на установке Крион-1. Для легких углеводородов погрешность определения показателя преломления не превышает 5%. Этот же метод использован для нахождения критических параметров керосина, являющегося смесью углеводородов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отклонение друг от друга значений, рассчитанных по уравнениям Ли—Кесслера и Риизи—Дауберта, Ли—Кесслера и Эдмистера, не превышает 3%. Авторами проведено сравнение расчетных значений критических параметров циклогексана с табличными. Результаты сравнения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные значения критической температуры и давления циклогексана

Параметр	Значение параметра	Расчетные значения критических параметров
Температура, °С	280 [21]	271,46
Давление, МПа	4,98 [21]	5,23

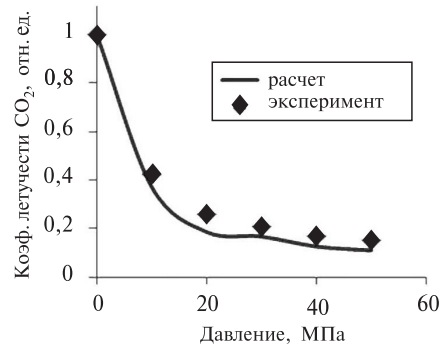


Рис. 1. Результаты расчета коэффициента летучести по уравнению (2) на изотерме 287 К

Авторами произведен расчет коэффициента летучести диоксида углерода на изотерме 287 К и сравнение расчетных данных с экспериментальными [19]. Результаты сравнения представлены на рис. 1.

Результаты описания растворимости CO₂ в углеводородах и сравнение расчетных данных с экспериментальными представлены на рис. 2 и 3 в форме зависимости равновесного давления CO₂ над его раствором в углеводороде. Среднеквадратичное отклонение рассчитанных по предлагаемой методике данных от экспериментальных составляет не более 8,2%.

Расчет по уравнению (1) показал, что оно позволяет описать растворимость СК-CO₂ в углеводородах при давлениях выше 4 МПа и температурах от 273 до 373 К. Коэффициенты A_1 , A_2 , A_3 определяются методом минимизации функции ошибок по уравнению:

$$F = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{\text{расч}} - y_{\text{экс}})^2}{N_{\text{экс}}}}, \quad (6)$$

где $y_{\text{расч}}$, $y_{\text{экс}}$ — расчетные и экспериментальные значения растворимости.

Следует отметить, что коэффициент A_2 , численно равный коэффициенту летучести, вычисляется при определенных задаваемых значениях k_{ij} .

В табл. 2 представлены результаты расчета коэффициентов уравнения (1) для систем «циклогексан — СК-CO₂» и «керосин — СК-CO₂».

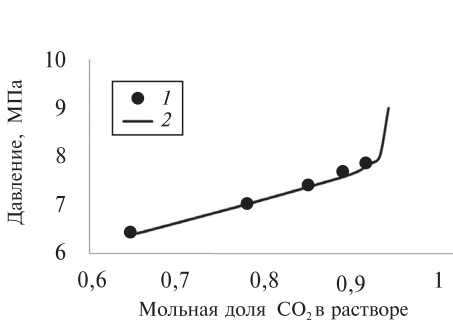


Рис. 2. Описание растворимости диоксида углерода в циклогексане на изотерме 313 К:
1 — эксперимент [18]; 2 — расчет

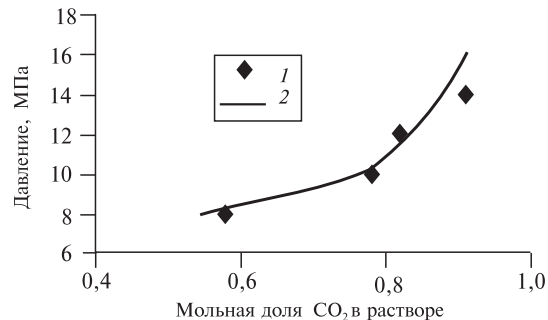


Рис. 3. Описание растворимости диоксида углерода в керосине на изотерме 313 К:
1 — эксперимент [18]; 2 — расчет

Таблица 2

Значения коэффициентов в уравнении (1) при 313 К

Система	Давление, МПа	Значения коэффициентов		
		A_1	A_2	A_3
Циклогексан — СК-СО ₂	6,5	7,985	0,575	0,0353
	7	8,033	0,408	0,0466
	7,5	8,653	0,386	0,0727
	7,8	8,751	0,298	0,0772
Керосин — СК-СО ₂	8	9,632	0,675	0,0491
	10	12,754	0,563	0,0768
	12	14,233	0,483	0,11
	14	15,92	0,406	0,118

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика описания растворимости СК-флюидов в углеводородах.
2. Расчеты по предложенной методике сопоставлены с экспериментальными данными по растворимости СО₂ в циклогексане и керосине при 313 К и оценена неопределенность описания растворимости сверхкритических флюидов в углеводородах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена за счет гранта, предоставленного Академией наук Республики Татарстан образовательным организациям высшего образования, научным и иным организациям на поддержку планов развития кадрового потенциала в части стимулирования их научных и научно-педагогических работников к защите докторских диссертаций и выполнению научно-исследовательских работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сабирзянов А.Н. Дисс. ... д.т.н. по специальности 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника». Казань, ФБГОУ «КНИТУ», 2001. 310 с.
2. Билялов Т.Р. Дисс. ... д.т.н. по специальности 01.04.14 «Теплофизика и теоретическая теплотехника». Казань, ФБГОУ «КНИТУ», 2019. 398 с.
3. Mendez-Santiago J., Teja A.S. // Fluid Phase Equilib. 1999. Vol. 158—160. P. 501.
4. Chrasti J. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. No 15. P. 3016.
5. Ana Rita C. Duarte, Patricia Coimbra, Herminio C. de Sousa // J. Chem. Eng. Data. 2004. Vol. 49. P. 449.
6. Yadollah Yamini, Mohammad Reza Fat'hi, Naader Alizadeh // Fluid Phase Equilibria. 1998. Vol. 152. P. 299.
7. Gholamhossein Sodeifan // Scientific Reports. 2022. Vol. 12. I. 17494. <https://www.nature.com/articles/s41598-022-22366-y.pdf>
8. Garlapati Mahesh, Chandrasekhar Garlapati // Fine Chem. Engineering. 2024. Vol. 5. No. 1. P. 49.
9. Jouban A., Khoubnasabjafari M., Acree W.E. // Pharmazie 60. 2005. No 7. P. 527.

10. *Hocine Quaer, Amir Hossein Hosseini, Menad Nait Amar Rigorous* // Appl. Sci. 2020. Vol. 10. P. 304. DOI: 10.3390/app10010304
 11. *Jinfa Zhang, Yingzhu Guan, Ting Li, and Guojun Yin* // ACS Omega 2022. No 7. P. 44420. DOI: 10.1021/acsomega.2c064
 12. *Брусиловский А.И.* Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль, 2002. 575 с.
 13. *Григорьев Б.А.* Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций / Ред. Г.Ф. Богатов, А.А. Герасимов. М.: «МЭИ», 2007. 344 с.
 14. *Mohsin Al-Jarba A.* // Oil and Gas Business. 2009. P. 1. Электронный журнал.
 15. *Bhattacharjee R., Kodjo Botchwaya, Jack C. Pashinc, Goutam Chakrabortya* // Fuel. 2024. No 368. P. 131577. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.131577.preprint_oil_solubility_manuscript.pdf.
 16. *Радаев А.В., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н.* // Приборы и техника эксперимента. 2022. № 1. С. 148.
 17. *Радаев А.В., Закиев И.Д., Мухамадиев А.А., Сабирзянов А.Н.* // Вестник Казанского гос. техн. ун-та им. А.Н. Туполева. 2022. Т. 78. № 3. С. 48.
 18. *Zakiev I.D., Radayev A.V., Mukhamadiyev A.A., Sabirzyanov A.N.* // Technical Physics. 2024. Vol. 69. No 11. P. 2719.
 19. *Spycher N., Pruess K., Ennis-King J.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2003. Vol. 67. No 16. P. 3015. DOI: 10.1016/S0016-7037(03)00273-4
 20. *Ющенко Т.С.* Дисс. ... к.ф.-мат.н. М. Московский государственный авиационный институт, 2016. 130 с.
 21. Таблицы стандартных справочных данных. Критические температуры и критические давления индивидуальных веществ. ГСССД, 2012. М. 42 с.
-
-

DESCRIPTION OF THE SOLUBILITY OF SUPERCRITICAL FLUID IN HYDROCARBONS OVER A WIDE RANGE OF PRESSURES AND TEMPERATURES

A.V. Radaev — Almet'yevsk State Technological University «Petroleum Higher School». ORCID: 0000-0002-7406-0984. E-mail: a.radaev@agni-rt.ru (*for correspondents*)

I.D. Zakiev — Kazan National Research Technological University. E-mail: trapgo@mail.ru

A.N. Sabirzyanov — Kazan National Research Technological University. ORCID: 0000-0003-3310-6875. E-mail: sabirzyanov_2026@mail.ru

A method is proposed for describing the solubility of supercritical fluids in hydrocarbons using empirical parameters determined by the error function minimization method. The solubility of supercritical CO₂ in cyclohexane and kerosene at 313 K at various pressures is calculated. The standard deviation of the calculated data from the experimental ones according to the proposed method was no more than 8.2 %.

Key words: supercritical fluid, solubility of supercritical fluid in hydrocarbons, empirical dependence, equation of state.

REFERENCES

1. *Sabirzyanov A.N.* Diss. of PhD in the specialty 01.04.14 «Thermophysics and Theoretical Heat Engineering». Kazan, Kazan National Research Technological University. 2001. 310 p.
2. *Bilalov R.* Diss. of PhD in the specialty 01.04.14 «Thermophysics and theoretical heat engineering». Kazan. Kazan National Research Technological University. 2019. 398 p.
3. *Mendez-Santiago J., Teja A.S.* // Fluid Phase Equilib. 1999. Vol. 158—160. P. 501.

4. *Chrasti J.* // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. No 15. P. 3016.
 5. *Ana Rita C. Duarte, Patricia Coimbra, Herminio C. de Sousa* // J. Chem. Eng. Data. 2004. Vol. 49. P. 449.
 6. *Yadollah Yamini, Mohammad Reza Fat'hi, Naader Alizadeh* // Fluid Phase Equilibria. 1998. Vol. 152. P. 299.
 7. *Gholamhossein Sodeifan* // Scientific Reports. 2022. Vol. 12. I. 17494. <https://www.nature.com/articles/s41598-022-22366-y.pdf>.
 8. *Garlapati Mahesh, Chandrasekhar Garlapati* // Fine Chem. Engineering. 2024. Vol. 5. No 1. P. 49.
 9. *Jouban A., Khoubnasabjafari M., Acree W.E.* // Pharmazie 60. 2005. No 7. P. 527.
 10. *Hocine Quaer, Amir Hossein Hosseini, Menad Nait Amar Rigorous.* // Appl. Sci. 2020. Vol. 10. P. 304. DOI: 10.3390/app10010304
 11. *Jinfa Zhang, Yingzhu Guan, Ting Li, and Guojun Yin* // ACS Omega 2022. No 7. P. 44420. DOI: 10.1021/acsomega.2c064
 12. *Brusilovsky A.I.* Phase transformations in the development of oil and gas fields. Moscow: Grail, 2002. 575 p.
 13. *Grigoriev B.A.* Thermophysical properties and phase equilibria of gas condensates and their fractions / Eds. G.F. Bogatov, A.A. Gerasimov. Moscow: MEI, 2007. 344 p.
 14. *Mohsin Al-Jarba* // Oil and Gas Business, 2009. P. 1.
 15. *Bhattacharjee R., Kodjo Botchwaya, Jack C. Pashinc, Goutam Chakrabortya* // Fuel. 2024. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.131577.preprint_oil_solubility_manuscript.pdf
 16. *Radaev A.V., Mukhamadiev A.A., Sabirzyanov A.N.* // Instruments and experimental techniques. 2022. No 1. P. 148.
 17. *Radaev A.V., Zakiev I.D., Mukhamadiev A.A., Sabirzyanov A.N.* // Bulletin of A.N. Tupolev Kazan State Technical University. 2022. V. 78. No 3. P. 48.
 18. *Zakiev I.D., Radayev A.V., Mukhamadiyev A.A., Sabirzyanov A.N.* // Technical Physics. 2024. Vol. 69. No 11. P. 2719.
 19. *Spycher N., Pruess K., Ennis-King J.* // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2003. Vol. 67. No 16. P. 3015. DOI: 10.1016/S0016-7037(03)00273-4
 20. *Yushchenko T.S.* Diss. of PhD physical and mathematical sciences. Moscow. Moscow Aviation Institute, 2016. 130 p.
 21. Standard reference data tables. Critical temperatures and critical pressures of individual substances. GSSSD. Moscow, 2012. 42 p.
-
-