

**XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ
АНАЛИЗУ И КАЛОРИМЕТРИИ В РОССИИ**

УДК 541.8

**РАСТВОРИМОСТЬ, ДИФФУЗИЯ КОМПОНЕНТОВ И РАВНОВЕСИЕ
В СИСТЕМАХ CO₂–ЭТАН–ТЯЖЕЛАЯ НЕФТЬ
И CO₂–ПРОПАН–ТЯЖЕЛАЯ НЕФТЬ**

© 2021 г. М. М. Асадов^{a,b,*}, Э. Э. Рамазанова^a, Э. Н. Алиев^a^a НИИ “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химии”, Баку, Азербайджан^b Национальная академия наук Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан

*e-mail: mirasadov@gmail.com

Поступила в редакцию 01.07.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Приведены результаты исследования ($T = 320\text{--}355\text{ К}$ и $P = 2\text{--}15\text{ МПа}$) растворимости, диффузии компонентов смесей и фазового поведения в системах CO₂–этан–тяжелая нефть (I) и CO₂–пропан–асфальтен (II). В качестве тяжелой нефти использованы высокомолекулярные углеводороды (0.9952 мас. доли атомов углерода C7+, содержащиеся в тяжелой Бакинской (Апшеронское месторождение, Азербайджан) нефти ($\rho_{\text{oil}} = 952.15\text{ кг/м}^3$ и $\mu_{\text{oil}} = 724.15\text{ МПа}$ с при атмосферном давлении и температуре пласта 300 К). Изучена растворимость смесей CO₂–этана и CO₂–пропана в тяжелой нефти при 288–303 К и 100–600 кПа. Показано, что растворимость смесей CO₂–этан и CO₂–пропан в тяжелой нефти увеличивалась с ростом давления при постоянной температуре и уменьшается с ростом температуры. Установлено, что коэффициент диффузии CO₂–этан и CO₂–пропан в системах I и II при 287–303 К и давлении 2 МПа соответственно увеличивается с давлением и уменьшается по мере увеличения плотности нефти. Построены P – T -проекция фазовых диаграмм P – T – x для систем сверхкритических флюидов (СКФ) CO₂–этан–тяжелая нефть и СКФ CO₂–пропан–тяжелая нефть.

Ключевые слова: смеси CO₂–этан и CO₂–пропан, тяжелая нефть, растворимость смесей, бинарная диффузия, сверхкритические флюиды, P – T -проекция флюидных систем

DOI: 10.31857/S0044453721050046

Технологическая обработка нефтегазоконденсатных смесей с применением сверхкритических флюидов (СКФ), например, диоксида углерода (CO₂), требует знаний о диффузии и растворимости компонентов [1–4]. Однако диффузия компонентов СКФ CO₂ и их фазовые взаимодействия в системах с участием тяжелых фракций нефти слабо изучены [5, 6], особенно растворимость [7–10] и диффузия [11–14] компонентов во флюидных смесях с участием тяжелых фракций нефти (асфальтенов) [9–12]. Мало работ по коэффициентам диффузии углеводородов в областях, близких к критической точке сверхкритического флюида CO₂ (>305 К, >10 МПа). Кроме того, такие растворители, как этан [15–17] и пропан [17–19] также используются в качестве СКФ, в которых бинарные коэффициенты диффузии были измерены для различных органических соединений [20] с маленькой молекулярной массой.

Для расчета коэффициента бинарной диффузии флюидов при высоких давлениях предложены различные модели, которые используются для по-

лучения корреляций между важными факторами. Типичная погрешность в этих корреляциях оценивается в пределах 10–30% [16, 21–27]. Для определения коэффициентов молекулярной диффузии, например, в бесконечно разбавленных сверхкритических жидкостях в [16] предложено уравнение:

$$D_{12} = \beta\sqrt{T} \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^\gamma \left[\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}\right]^{1/2} \frac{V_0}{\sigma_{12}^2} \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^\alpha - b_2\right],$$

$$\alpha = f\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} - \frac{1}{3},$$

$$b_2 = \frac{b}{a} = \left[-0.2440\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)^2 + 0.8491\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right) + 0.6001\right] \left[\left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{-0.03587}\right],$$
(1)

где $\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2/2)$ для диаметра сферы σ , m_1/m_2 – молекулярные массы для флюидных смесей, содержащих органические компоненты.

Для получения уравнения (1) использована модель грубой сферы, предложенная в работе [17]. Эмпирические константы σ и γ уравнения (1) подобраны из многочисленных экспериментальных данных по диффузии ограниченных смесей в широком диапазоне температур и давлений. Проведены сравнения модели с литературными данными для систем углеводород–СКФ CO_2 с известными критическими константами (T_c и V_c). Анализ критических констант 101 органических систем, доступных из литературы, показывает, что вычисленная средняя погрешность бинарной диффузии по уравнению (1) составляет ~15%.

Известны современные методы измерения диффузии растворителя в тяжелой нефти в практических условиях нефтяного пласта [28–31]. В этих работах изучены диффузия растворителя в динамической висячей капле [28], диффузия газообразных растворителей в тяжелой нефти с использованием магнитно-резонансной томографии [29], диффузия пропана (C_3H_8) в тяжелой нефти при 80–130°C и ≤ 1900 кПа [30] и диффузия в системе нефть– CO_2 в пластовых условиях с использованием акустически контролируемого сепаратора [31]. В частности, в [28] исследована диффузия растворителя в динамической висячей капле нефти. Диффузия растворителя (диоксид углерода) при этом вызывает физическое изменение формы и объема капли нефти до достижения равновесного состояния. Этот экспериментальный метод проверен для измерения диффузии CO_2 в образце тяжелой нефти (общее количество растворенного твердого вещества составляло 4310 мг/л). Показано, что способ позволяет измерять коэффициент диффузии растворителя в пробе нефти при постоянном заданном давлении 0.1–7.2 МПа и температуре. Одно измерение коэффициента диффузии может быть выполнено в течение 1 ч, при этом требуется только небольшое количество пробы нефти.

Изучена также зависимость коэффициента диффузии СКФ CO_2 от состава и свойств нефти в условиях плотного нефтяного пласта [32]. С использованием математической модели, объединяющей уравнение диффузии Фика и уравнение состояния Пенга–Робинсона [21], описаны процесс массопереноса и изменение экспериментальных данных о коэффициенте диффузии СКФ CO_2 .

Однако процесс диффузии сверхкритических бинарных систем в тяжелой нефти мало изучен. Изучение закономерностей поведения углеводородной системы под высоким давлением имеет научное и практическое значение. Это связано, в частности, с тем, что она позволяет предсказать фазовые превращения флюидов в суперкритических условиях [33]. Бинарные и многокомпонентные нефтяные флюидные системы имеют

свои особенности в области, лежащей вблизи критических давлений и температур [34]. Критическое давление смеси обычно выше, чем критическое давление чистых компонентов. Величина критической температуры различных смесей находится между критическими температурами компонентов [35].

Природные углеводородные смеси отличаются большим разнообразием состава. Поэтому фазовые диаграммы нефтегазовых смесей зависят также от состава нефти и газа [36]. Размеры двухфазных областей обычно возрастают по мере того, как в составе углеводородной смеси распределение между компонентами становится равномерным.

Анализ литературы показывает, что низкие коэффициенты диффузии CO_2 в нефтяных системах можно объяснить составом и свойствами нефти [37, 38]. В частности, увеличение вязкости, т.е. доли тяжелых компонентов нефти, замедляет скорость процесса массопереноса [39], т.е. при этом увеличивается сопротивление к массопереносу CO_2 .

Результаты расчетов фазовых P – T – x -диаграмм для некоторых углеводородсодержащих систем приведены в работах [40, 41].

Цель данной работы – изучение растворимости, бинарной диффузии и фазового равновесия в системах CO_2 –этан–тяжелая нефть и СКФ CO_2 –пропан–тяжелая нефть.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дистиляционный и абсорбционно-хроматографический анализ состава сырой тяжелой нефти месторождения Апшерона (2014 год, Баку, Азербайджан) показал, что в ее составе мольная доля углеводородов с числом атомов углерода ≥ 7 составляет 0.9877 [6, 12]. Абсорбционно-хроматографическим методом (ASTM D 2007) разделили тяжелую нефть на следующие фракции: насыщенные и ароматические углеводороды, смолы и асфальтены (табл. 1). Относительная молекулярная масса и плотность углеводородов составляет 391 г/моль и 957 кг/м³. Чистота CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8 , использованных для этого исследования, составляла 99.995, 99.99 и 99.99% соответственно.

Для измерения растворимости в системах СКФ CO_2 –этан–тяжелая нефть (I) и СКФ CO_2 –пропан–тяжелая нефть (II) использовали гравиметрический способ с динамическим газосорбционным анализатором (IGA 003, Hiden Isochema Ltd., Warrington, UK). Смесь растворителей готовили до требуемого состава из газов CO_2 –этан (пропан) с использованием объемного метода в стальных баллонах высокого давления. Мольные соотношения [растворитель] : [растворенное ве-

щество] брали таким образом, чтобы CO_2 был в избытке по отношению к углеводородному компоненту. Смеси CO_2 –этан (пропан) переносили из баллонов в водяную баню, поддерживаемую при 273 К. Газы проходили через теплообменники, которые доводили их до температуры водяной бани. Сжиженные смеси CO_2 –этан (пропан) хранили в стальных гидроцилиндрах. Здесь сжиженная смесь находилась под давлением с помощью гидравлического поршня, работу которого контролировали с помощью насоса. В качестве гидравлической жидкости использовали толуол. Для создания СКФ смеси CO_2 –этан (пропан) пропускали через теплообменник в масляную баню, температуру которой контролировали с точностью до ± 1 К.

Измерения коэффициента диффузии проводили на лабораторной установке, собранной по методике, описанной в работах [42–45]. В указанных работах приведены также схема измерительной установки, методика проведения экспериментов и процедура определения коэффициента диффузии в сверхкритических флюидах CO_2 . Оборудование включает в себя жидкостной хроматограф (SUPREX 200A) с клапаном, двумя пустыми колонками из нержавеющей стали, детектор на выходе из колонок и предохранитель, расположенный между колонкой и детектором. После того, как температура и давление в изучаемой системе достигли желаемых значений, системе давали возможность уравновеситься в течение 1–2 ч. После установления теплового и гидродинамического равновесия начали измерения. Диоксид углерода подавали шприцевым насосом при скорости потока 0.15 мл/мин. Линейную скорость CO_2 определяли с помощью расходомера. Раствор вводили в поток диоксида углерода с помощью инъекционного клапана.

Эксперименты проводили при 288–303 К и давлении 2 МПа. Тестирование экспериментальной установки проводили, измеряя бинарные коэффициенты диффузии (D_{12}) ацетона и толуола в СКФ– CO_2 . Погрешность измерения D_{12} составляла $\leq 2\%$. Полученные значения D_{12} хорошо совпадали с данными [42–45]. Критические состояния и фазовое поведение компонентов систем I и II изучали ($T = 287$ – 355 К and $P = 2$ – 15 МПа) на углеводородно-конденсатной установке марки УГК-4, включающей двойной реактор типа OL-105/02.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость. Растворимости смесей CO_2 –этан и CO_2 –пропан в тяжелой нефти и фракций нефти были измерены при 288–303 К и 100–600 кПа. Объемная мольная доля газообразной фазы CO_2 , смешанного с этаном (пропаном), до растворения в нефти в системах I и II составляла

Таблица 1. Анализ тяжелой нефти и молярной массы каждой фракции (M – молярная масса)

Образец	S , мас. %	M , г/моль
Сырая нефть всего	100	391
Насыщенные углеводороды	25	362
Ароматические углеводороды	24	389
Смолы	23	952
Асфальтены	11	1897
Летучие органические соединения (<313 К)	17	

0.85–0.87. В качестве примера на рис. 1 приведены термобарические зависимости растворимости CO_2 –пропан (0.15 мол. доли C_3H_8) в тяжелой нефти при температурах 288, 297 и 303 К и 2 МПа. Из рис. 1 видно, что растворимость смеси CO_2 –пропан в тяжелой нефти увеличивалась с ростом давления при постоянной температуре и уменьшалась с ростом температуры. Установлено, что наиболее высокую растворимость смесей CO_2 –этан и CO_2 –пропан в тяжелой нефти имеет фракция насыщенных углеводородов. Далее следуют мальтеновые фракции, ароматические соединения и смолы. Концентрация асфальтена в системе сильно влияет на растворимость смесей CO_2 –этан и CO_2 –пропан в тяжелой нефти при том же равновесном давлении.

Коэффициент диффузии. Классическая кинетическая теория диффузии в газовых системах применяется при атмосферном и низком давлении. Уравнения этой теории не подходят для определения коэффициентов диффузии (D_{12}) бинарных компонентов и описания сверхкритиче-

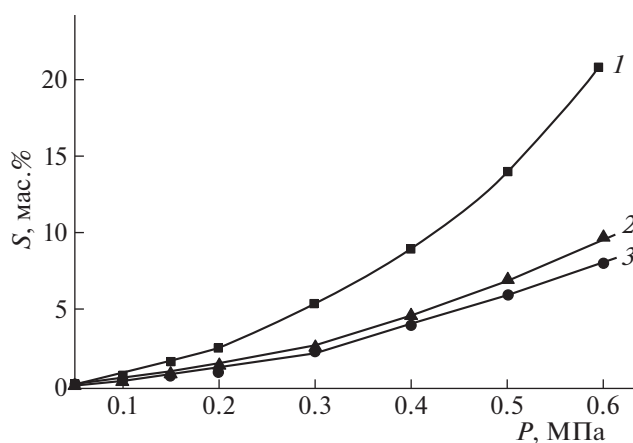


Рис. 1. Термобарические зависимости растворимости смеси CO_2 –пропан в тяжелой нефти; 1 – 288, 2 – 297, 3 – 303 К. Объемная мольная доля газообразной фазы CO_2 , смешанной с пропаном, до растворения в тяжелой нефти составляла 0.85.

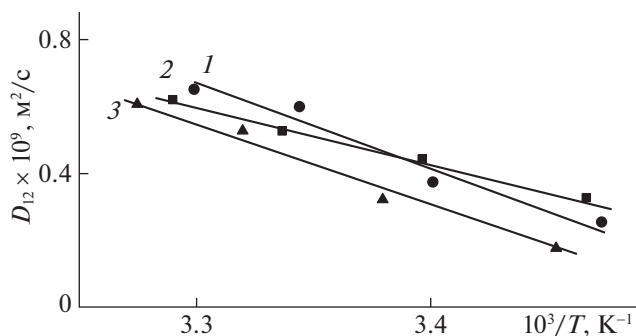


Рис. 2. Сравнение коэффициентов диффузии CO_2 (1), смесей СКФ CO_2 –этан (2) и СКФ CO_2 –пропан (3) в тяжелой нефти при 2 МПа. Объемная мольная доля газообразной фазы CO_2 , смешанной с этаном и пропаном, до растворения в тяжелой нефти составляла 0.85.

ских жидкостей и плотных газов. Расчет коэффициентов диффузии бинарных систем с высокой точностью требует особый подход [46, 47]. Когда растворенное бинарное вещество 1 диффундирует в растворитель 2 в направлении z, коэффициенты диффузии можно оценить из соотношения для диффузионного потока массы. В этом случае подобно передаче импульса и тепла, диффузионной поток массы J можно задать следующим образом:

$$J = -D_{12} \frac{dC_{12}}{dz}, \quad (2)$$

где C_{12} – концентрация растворенного бинарного вещества, D_{12} – бинарный коэффициент диффузии. Бинарный коэффициент диффузии зависит от состава вещества. Если $C_2 \ll C_1$ то значение D_{12} не зависит от концентрации C_2 . Однако, если $C_2 \approx C_1$, то выражение (2) является неточным для вычисления D_{12} . Погрешность использования уравнения (2) в литературе еще не вполне выяснена. Не вполне ясны также те пределы, в которых уравнением (2) можно пользоваться. Уравнение (2) подходит для оценки D_{12} в очень разбавленных бинарных смесях [47]. В системах I и II условие $C_2 \ll C_1$ не соблюдалось. Кроме того, околокритическое поведение бинарных смесей сильно зависит от производных критических параметров $(P_c, T_c): T_c/dx, P_c/dx, (dP_c/dT)_{V_c, T_c}^C$, т.е. от знака и величины параметра Кривежского [48, 49]. Здесь $(dP_c/dT)_{V_c, T_c}^C$ относится к чистому растворителю. С учетом изложенного выше оценка D_{12} по уравнению (2) не соответствовала истинному значению в изученных системах I и II.

В изученных системах I и II при 287–303 К измеренное давление 2 МПа было ниже, чем критические давления используемых смесей CO_2 –этан

и CO_2 –пропан (рис. 2). Экспериментальные бинарные коэффициенты диффузии в этих системах увеличиваются с повышением давления >2 МПа. Бинарные коэффициенты диффузии в системах CO_2 –этан–тяжелая нефть (система I) и CO_2 –пропан–тяжелая нефть (система II) увеличиваются с ростом давления, а с увеличением плотности исследуемых образцов нефти коэффициенты диффузии смесей уменьшаются. Температурные зависимости коэффициента диффузии CO_2 и систем I и II в тяжелой нефти при заданном давлении согласуются между собой. Как видно из рис. 2, с ростом температуры от 287 до 303 К значение D_{12} увеличивается.

P–T-проекции. На рис. 3 и 4 приведены P–T-проекции фазовых P–T–x-диаграмм флюидных систем I и II соответственно. Каждая из этих систем характеризуется тремя критическими точками компонентов CO_2 , этана (пропана) и тяжелой нефти. На P–T-проекциях систем I и II моновариантные линии начинаются от критических координат (P_c, T_c) соответствующих компонентов (C_1 – критическая точка CO_2 ; C_2 – критическая точка C_2H_6 (C_3H_8); C_3 – критическая точка тяжелой нефти) и образуют моновариантные критические кривые смесей. В табл. 2 приведены критические характеристики компонентов этих систем. Моновариантные критические кривые на участке C_1 – C_2 (рис. 3 и 4), характеризующие равновесия фаз на основе тяжелой нефти систем I и II, аппроксимировали уравнением состояния Пенга–Робинсона [21]:

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \left(\frac{f_i}{x_i p} \right) = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(2 \sum_i \frac{x_i a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z - (1 - \sqrt{2})B} \right],$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad b = \sum_i x_i b_i, \quad (3)$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i a_j},$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad Z = \frac{PV_m}{RT},$$

где $\hat{\phi}_i$ – коэффициент летучести компонента i в смеси, Z – фактор сжимаемости, константы a и b заданы правилами смешивания.

При температурах, отличных от критической, принимается, что

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r \omega),$$

$$b(T) = b(T_c),$$

α – ацентрический коэффициент Питцера, T_r – приведенная температура, ω – ацентрический фактор вещества. Зависимости коэффициента α от температуры и ацентрического фактора ве-

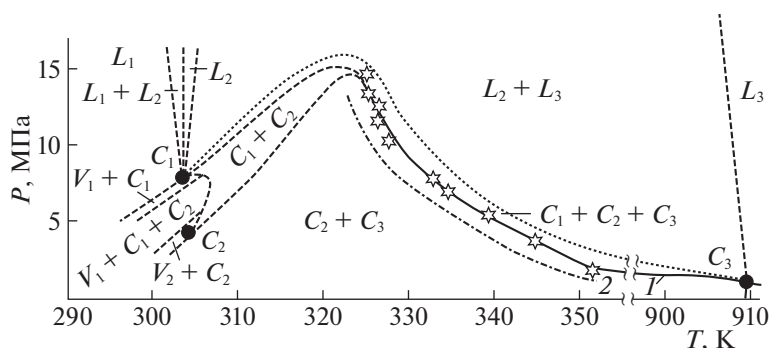


Рис. 3. P – T -проекция фазовой диаграммы системы СКФ CO_2 –этан–тяжелая нефть. При соответствующих критических координатах (P_c, T_c) $C_1 = (\text{CP } \text{CO}_2)$, $C_2 = (\text{CP } \text{C}_2\text{H}_6)$, $C_3 = (\text{CP} - \text{тяжелая нефть})$, составы паровой фазы (V) и жидкой фазы компонентов (L) совпадают. Объемная мольная доля газообразной фазы CO_2 , смешанной с этаном, до растворения в тяжелой нефти составляла 0.85. Сплошные кривые 1 – участки P – T -диаграммы, построенные по экспериментальным данным. Кривая 2 – аппроксимация критической кривой по уравнению состояния (3). Пунктирные линии – ориентировочный ход участков диаграммы, не определенных экспериментально.

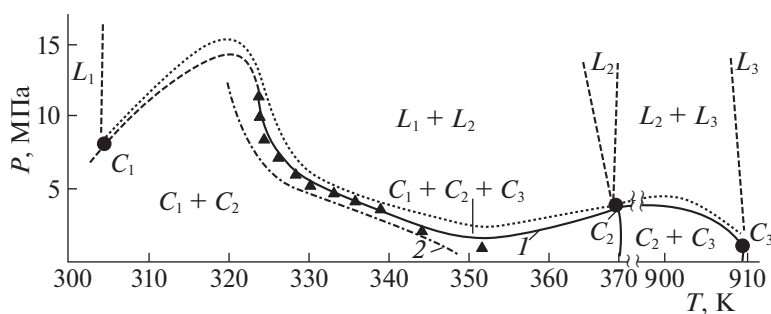


Рис. 4. P – T -проекция фазовой диаграммы системы СКФ CO_2 –пропан–тяжелая нефть. При соответствующих критических координатах (P_c, T_c) $C_1 = (\text{CP } \text{CO}_2)$, $C_2 = (\text{CP } \text{C}_3\text{H}_8)$, $C_3 = (\text{CP} - \text{тяжелая нефть})$; составы паровой фазы (V) и жидкой фазы компонентов (L) совпадают. Объемная мольная доля газообразной фазы CO_2 , смешанной с этаном, до растворения в тяжелой нефти составляла 0.85. Сплошные кривые 1 – участки P – T -диаграммы, построенные по экспериментальным данным. Кривая 2 – аппроксимация критической кривой по уравнению состояния (3). Пунктирные линии – ориентировочный ход участков диаграммы, не определенных экспериментально.

шества определяются по экспериментальным данным для давления насыщенного пара веществ. Безразмерный Z -фактор характеризует отклонение уравнения состояния (3) от уравнения состояния идеального газа.

Моделирование фазовых P – T -диаграмм с помощью уравнения состояния Пенга–Робинсона требует знания критических параметров (P_c, T_c) и ацентрических коэффициентов Питцера (α) для каждого компонента флюидных систем I и II. Для тяжелой нефти, которая имеет сложный состав, эти требования экспериментально трудно удовлетворить. Поэтому в P – T -экспериментах использовали одни и те же образцы тяжелой нефти. Рассчитанные критические кривые (рис. 3 и 4; кривые 2) качественно аппроксимируют экспериментальные данные для систем I и II.

Отклонение оцененных кривых для систем I и II от экспериментальных данных можно объяснить следующим образом. Альфа-функция

($\alpha(T, \omega)$) должна соответствовать трем критериям [50]: 1) альфа должна быть конечной и положительной при всех температурах; 2) альфа должна быть равна единице при критической температуре; 3) альфа должна быть конечной величиной, когда температура приближается к бесконечности. Для систем, содержащих тяжелые углеводороды, все три критерия для альфа-функции не соблюдаются. Кроме того, при разработке уравнения состояния (3) были использованы данные и критические параметры (P_c, T_c) легких углеводо-

Таблица 2. Критические свойства компонентов

Компонент	P_c , МПа	T_c , К
Диоксид углерода (CO_2)	7.38	304.14
Этан (C_2H_6)	4.87	305.33
Пропан (C_3H_8)	4.25	369.84
Тяжелая нефть	1.16	910.13

родов. Требуется дальнейшее модифицирование уравнения состояния (3) с учетом данных для тяжелых углеводородов.

Критические свойства ($Z = [PV/nRT]$ – коэффициент сжимаемости) углеводородных компонентов оценивали корреляцией Ли–Кеслера [51]:

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots, \quad (4)$$

где $P_r = P/P_c$ приведенное давление, $V_r = P_c V_m / P T_c$; V_m – мольный объем для эталонной жидкости (*n*-октан); R – газовая постоянная, $T_r = T/T_c$; T_c – псевдокритическая температура; T – температура. Вириальные коэффициенты B и C являются функциями температуры: B учитывает взаимодействие между парами молекул, C – взаимодействие между тремя молекулами и т.д. Значения этих констант для конкретных углеводородов приведены в справочниках [52, 53].

Применение уравнения состояния Ли–Кеслера позволяет оценить коэффициент сжимаемости (Z -фактор) изученных компонентов в газообразном виде при высоком давлении [54]. Таким образом, корреляция Ли–Кеслера позволяет вычислять Z -фактор флюида как функцию T_r и P_r . Значения T_r и P_r используются для нахождения соответствующего значения Z на диаграмме Ли–Кеслера и в таблицах [51].

Найденные критические параметры (табл. 2) и оцененные ацентрические коэффициенты для каждого компонента систем I и II контролировали известными данными [53, 55–58]: для CO_2 ($P_c = 7.378$ МПа, $T_c = 304.14$ К), для C_2H_6 ($P_c = 4.87$ МПа, $T_c = 305.33$ К), для C_3H_8 ($P_c = 4.25$ МПа, $T_c = 369.82$ К, $Z = 0.152$). Справочные значения коэффициента сжимаемости Z углеводородов заметно отличаются друг от друга в зависимости от состава, давления и температуры. Тяжелая нефть, которая является смесью углеводородов, характеризуется значительными межмолекулярными силами. С учетом указанного оценили величину $Z = 1.04$ (при 373 К) для используемого образца тяжелой нефти.

Таким образом, использование уравнения (3) с учетом корреляции (4) оказалось не очень эффективным для описания P – T -диаграмм систем I и II (кривые 2; рис. 3, 4). Это связано с тем, что для обработки опытных данных и использования уравнений (3) и (4) необходимо определить точные значения нескольких эмпирических коэффициентов, вводимых в расчет. Для сверхкритических трехкомпонентных систем I и II указанное сделать трудно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термобарические зависимости растворимости смесей диоксид углерода–легкий углеводород в системах CO_2 –этан–тяжелая нефть (I) и CO_2 –пропан–тяжелая нефть (II) показывают, что массоперенос компонентов в этих системах заметно зависит от доли тяжелых углеводородов нефти. Из барической зависимости растворимости смеси CO_2 –пропан в тяжелой нефти следует, что с повышением температуры от 288 до 303 К растворимость смеси значительно уменьшается. Данные по растворимости смесей диоксид углерода–легкий углеводород в системах I и II могут быть использованы в физико-химических моделях, описывающих процессы переноса компонентов в аналогичных системах. Они важны также при оценке физического воздействия растворителей на нефтяные системы. Коэффициенты бинарной диффузии D_{12} компонентов диоксид углерода–легкий углеводород в системах I и II с участием тяжелых нефтей увеличиваются с повышением давления, а с увеличением плотности нефти коэффициенты D_{12} уменьшаются. Построенные P – T -проекция фазовых P – T - x -диаграмм сверхкритических флюидных систем (СКФ) CO_2 –этан–тяжелая нефть и СКФ CO_2 –пропан–тяжелая нефть характеризуются двух- и трехфазными критическими кривыми смесей. P – T -диаграммы могут быть использованы для управления процессами разбавления и переноса компонентов веществами, снижающими концентрации тяжелых углеводородов в нефтяной среде.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Данная работа частично поддержана Фондом развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1-M-13) и Фондом SOCAR Science (проект № 12LR-AMEA).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kiran E., Debenedetti P.G., Peters C.J.* Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications. Nato Science Series E: (V. 366). Springer Science & Business Media, 2012. 596 p.
2. *Cabral V.F., Santos W.L.F., Muniz E.C. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2007. V. 40. P. 163. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.05.004>
3. *Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Ryzhov V.N. et al.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. № 8. P. 1087. <https://doi.org/10.1134/s199079311408003x>

4. *Chapoy A., Mohammadi A.H., Richon D., Tohidi B.* // Fluid Phase Equilibria. 2004. V. 220. № 1. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.010>
5. *Merdrignac I., Espinat D.* // Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. 2007. V. 62. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.2516/ogst:2007002>
6. *Asadov M.M., Ramazanova E.E., Aliev E.N.* // Azerbaijan Oil Industry. 2019. № 4. P. 63.
7. *Schneider G.M., Kautz C.B., Tuma, D.* Physico-Chemical Principles of Supercritical Fluid Science. In Supercritical Fluids, Fundamentals and Applications, Ed. by E. Kiran, P. G. Debenedetti, and J. Peters, NATO Science Series, Ser. E: Applied Sciences, V. 366. Kluwer Academic Publishers, 2000. P. 31–68. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3929-8_2
8. *Brunner G.H.* Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media. Elsevier, 2004. 650 p. ISBN: 9780080542102
9. *Kavousi A., Torabi F., Chan C.W., Shirif E.* // Fluid Phase Equilib. 2014. V. 371. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.03.007>
10. *Опарин Р.Д., Воробьев Е.А., Киселев М.Г.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2015. Т. 10. № 3. С. 4.
11. *Magalhães A.L., Lito P.F., Da Silva F.A., Silva C.M.* // J. Supercrit. Fluids. 2013. V. 76. P. 94. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.02.002>
12. *Рамзанова Э.Э., Асадов М.М., Алиев Э.Н.* // Технологии добычи и использования углеводородов. 2014. № 3. С. 1.
13. *Liong K.K., Wells P.A., Foster N.R.* // J. Supercrit. Fluids. 1991. V. 4. № 2. P. 91. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(91\)90037-7](https://doi.org/10.1016/0896-8446(91)90037-7)
14. *Funazukuri T., Kong C.Y., Kagei S.* // Int. J. Thermophysics. 2000. V. 21. № 3. P. 651. <https://doi.org/10.1023/A:1006637401868>
15. *Funazukuri T., Kong C.Y. & Kagei S.* // Int. J. Thermophysics. 2000. V. 21. № 6. P. 1279. <https://doi.org/10.1023/A:1006749309979>
16. *Eaton A.P., Akgerman A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 3. P. 923. <https://doi.org/10.1021/ie9605802>
17. *Dymond J.H.* // Chem. Soc. Rev. 1985. V. 14. № 3. P. 317. <https://doi.org/10.1039/cs9851400317>
18. *Sun C.K.J., Chen S.H.* // AIChE Journal. 1986. V. 32. № 8. P. 1367. <https://doi.org/10.1002/aic.690320814>
19. *Sun C.K.J., Chen S.H.* // Chem. Eng. Sci. 1985. V. 40. № 12. P. 2217. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(85\)85123-X](https://doi.org/10.1016/0009-2509(85)85123-X)
20. *Funazukuri T., Kong C.Y., Murooka N., Kagei S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 4462. <https://doi.org/10.1021/ie000201b>
21. *Peng D.-Y., Robinson D.B.* // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. V. 15. № 1. P. 59. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
22. *Cheng H., Anisimov M.A., Sengers J.V.* // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 128. № 1–2. P. 67. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(96\)03169-x](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(96)03169-x)
23. *Arai Y., Sako T., Takebayashi Y.* (Eds.) Supercritical Fluids. Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2002. 462 p. ISBN: 978-3-642-62515-2
24. *Durand V., Drobek M., Hertz A.* // The Journal of Supercritical Fluids. 2013. V. 77. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.02.016>
25. *Kong C.Y.* // J. Chromatograph Separat Techniq. 2014. V. 5. № 6. 1000e127. <https://doi.org/10.4172/2157-7064.1000e127>
26. *Khalifi M., Zirrahi M., Hassanzadeh H., Abedi J.* // J. Chem. Eng. Data. 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00763>
27. *Guevara-Carrion G., Ancherbak S., Mialdun A. et al.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. P. 8466. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44687-1>
28. *Yang C., Gu Y.* // SPE Journal. 2006. V. 11. № 1. P. 48. <https://doi.org/10.2118/84202-pa>
29. *Fayazi A., Kantzas A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 23. P. 10031. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01510>
30. *Athar K., Doranehgard M.H., Eghbali S., Dehghanpour H.* // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2019. V. 139. № 1–2. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08768-7>
31. *Janiga D., Czarnota R., Kuk E. et al.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2019. V. 185. P. 106636. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106636>
32. *Zhang C., Qiao C., Li S., Li Z.* // Energies. 2018. V. 11. P. 1495. <https://doi.org/10.3390/en11061495>
33. *Dixon D.J., Johnston K.P.* Supercritical Fluids. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc. 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1921160504092415>
34. *Papon P., Leblond J., Meijer P.H.* Phase Transitions in Fluids. In: Papon P., Leblond J., Meijer P.H. (eds) The Physics of Phase Transitions. Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. P. 125–164. https://doi.org/10.1007/3-540-33390-8_4
35. *Kiselev S.B., Rainwater J.C., Huber M.L.* // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 150–151. P. 469. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(98\)00294-5](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(98)00294-5)
36. *Pedersen K.S., Christensen P.L.* Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids, CRC Press. Taylor & Francis. Boca Raton, 2007. 423 p. ISBN: 9780824706944, 0824706943
37. *Vitu S., Privat R., Jaubert J.-N., Mutelet F.* // The Journal of Supercritical Fluids. 2008. V. 45. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.11.015>
38. *Nikolai P., Rabiyyat B., Aslan A. et al.* // Journal of Thermal Science. 2019. V. 28. P. 394. <https://doi.org/10.1007/s11630-019-1118-4>
39. *Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G.* Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, Springer. New York, NY, 2006. ISBN:978-0-387-31734-2
40. *Schneider G.M.* Fluid Phase Equilibria of Mixtures at High Pressure. In: Timmerhaus K.D., Barber M.S. (Eds.) High-Pressure Science and Technology. Springer, Boston, MA 1979. P. 506. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7470-1_65

41. *Altgelt K.H., Boduszynski M.M.* Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. Ed. M. Dekker, New York, 1994. 495 p. ISBN 9780585374215
42. *Sassiat P.R., Mourier P., Caude M.H., Rosset R.H.* // *Anal.Chem.* 1987. V. 59. № 8. P. 1164.
<https://doi.org/10.1021/ac00135a020>
43. *Suárez J.J., Bueno J.L., Medina I.* // *Chemical Engineering Science.* 1993. V. 48. № 13. P. 2419.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)81063-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)81063-2)
44. *Lai C.C., Tan C.S.* // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 1995. V. 34. № 2. P. 674.
<https://doi.org/10.1021/ie00041a029>
45. *Funazukuri T., Kong C.Y., Kagei S.* // *Intern. J. Thermophys.* 2000. V. 21. P. 651.
<https://doi.org/10.1023/a:1006637401868>
46. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion; Oxford University Press: Oxford, UK, 1979.
47. *Medina I.* // *J. Chromatogr. A.* 2012. V. 1250. P. 124.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.04.052>
48. *Krichevskii I.R.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 1967. V. 41. P. 1332.
49. *Levelt Sengers J.M.H.* Critical Behavior of Fluids: Concepts and Applications. In: *Supercritical Fluids: Fundamentals for Applications.* E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers, (Eds.). Springer Netherlands. Springer Science+Business Media Dordrecht. 1994. P. 3–38. ISBN 978-94-015-8295-7.
<https://doi.org/10.1007/978-94-015-8295-7>
50. *Twu C.H., Bluck D., Cunningham J.R., Coon J.E.* // *Fluid Phase Equilib.* 1991. V. 69. P. 33.
51. *Lee B.L., Kesler M.G.* // *AIChE Journal.* 1975. V. 21. P. 510.
<https://doi.org/10.1002/aic.690210313>
52. API Technical Data Book 11. American Petroleum Institute. 11th Edition. Houston: EPCON International and API. <http://www.epcon.com/api-data-book>
53. *Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G.* Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 3rd Edition. Prentice Hall, PTR. Upper Saddle River, New Jersey, 1998. 886 p. ISBN:9780139777455
54. *Li C., Jia W., Wu X.* // *Energy Procedia.* 2012. V. 14. P. 115.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.12.904>
55. *Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E.* The Properties of Liquids and Gases. 4th ed, McGraw-Hill. New York, 1987. 742 p. ISBN: 0-07-051799-1
56. *Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P.* The Properties of Gases and Liquids, 5th ed., McGraw-Hill. New York, 2001. 768 p. ISBN: 0-07-011682-2
57. *Sadus R.J.* High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Fluid Mixtures. Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo, 1992. 392 p. ISBN: 0-444-88627-3
58. *Gupta R.B., Shim J.-J.* Solubility in Supercritical Carbon Dioxide. CRC Press. Taylor & Francis Group. NW, 2007. 960 p. ISBN: 13:9781420005998