

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЛИНИИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ И ЖИДКОСТЬ-ПАР В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ n-ПЕНТАН - ВОДА И n-ГЕКСАН - ВОДА

С.М.РАСУЛОВ, А.Р.РАСУЛОВ

Институт физики

*Дагестанского научного центра РАН,
367003, г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 94*

Методом пьезометра постоянного объема исследованы PVT-х свойства и фазовое поведение бинарных систем n-пентан-вода и n-гексан-вода в интервале температур 300-680 К, давлениях до 60 МПа и в широком интервале плотностей. Эксперимент проведен для 8 составов смеси n-пентан -вода и 9 составов смеси n-гексан-вода. Для каждого состава измерения проведены вдоль 10-11 изохор. Исследования охватывают область фазовых равновесий жидкость-жидкость, жидкость-пар, газ-газ и простираются далее в гомогенную область. Получены линии фазовых равновесий и критические линии этих систем. Линии фазового равновесия описаны с помощью уравнений скейлинга. Для описания PVT свойств использовано кубическое уравнение состояния Соава-Редлиха-Квонга.

The investigations of the PVTx - properties and phase behavior of the binary n-pentane - water and n-hexane - water systems were made in the range of temperatures 300-680 K, pressures up to 60 MPa with the piezometer of constant volume in a wide interval of densities. The experiment is carried out for 8 compositions of mixture n-pentane – water and 9 compositions of mixture n-hexane – water. For each composition the measurements are made along 10-11 isochores. Studies cover areas of phase equilibria liquid-liquid, liquid-vapor, gas-gas and reach further in homogeneous area. The lines of phase equilibria and critical lines of these systems are received. The lines of phase equilibrium were described with the help of the scaling equations. Cubic Soave-Redlich-Kwong equation of state have been used to represent the experimental PVT-data.

Термические свойства смесей углеводородов с водой при высоких температурах и давлениях представляют существенный интерес для нефтяной и химической промышленности (хранение жидкостей, повышение регенерации нефти, удаление углеводородов из воды, прогнозирование содержания углеводородов в геологических жидкостях), органической химии, геологии, минералогии, биологии, новых сепарационных процессов и др.

Учитывая сложность фазового поведения в многокомпонентных смесях, закономерности фазового поведения целесообразно изучать на основе двойных систем, состоящих из воды и компоненты нефти. Анализ и систематизация двойных систем позволяют выявить закономерности поведения многокомпонентных систем.

Знание взаимной растворимости воды и углеводородов необходимо для конструирования оборудования в очистительных и нефтехимических производствах. Углеводороды, наряду с другими примесями, должны быть удалены из воды. С другой стороны, содержание воды в углеводороде вместе с ухудшением качества продукта, его сертификата, может воздействовать на оборудование, вызывая коррозию. Поэтому для технологии очистительных процессов важны данные растворимости и улетучиваемости при различных термобарических условиях. Кроме того, в недрах Земли газовые и нефтяные залежи находятся в непосредственном контакте с водой при высоких параметрах состояния. Растворимость их в воде, фазовое равновесие в таких системах имеют большое значение для технологии добычи газа и нефти. Существующие теоретические модели [1-4] правильно предсказывают общие закономерности в фазовом поведении таких сложных систем, но они далеки от количественной интерпретации даже для бинарных систем углеводород – вода. Единственной процедурой для правильного и точного выявления фазового поведения сложных систем является эксперимент. Нефть и газ различных месторож-

дений по составу отличаются друг от друга, соответственно отличается их фазовое поведение. В связи с этим целесообразно исследовать бинарные системы углеводородов и воды, а затем на их основе, используя различные закономерности, рассчитать свойства смесей нефти и воды при параметрах состояния соответствующих пластовым условиям.

В данной работе приведены результаты исследования фазовых равновесий бинарных несмешивающихся при нормальных условиях систем (n-гексан - вода, n-пентан - вода) на основе измерения PVTx – свойств в температурном интервале 300 – 680 К и давлениях до 60 МПа на пьезометре постоянного объема [5]. Измерения проведены по изохорам, охватывающих широкую область плотностей. PVT-свойства и растворимость этих систем были изучены рядом авторов [5-14], но все эти исследования относятся к области высокой концентрации воды и давлений выше 20 МПа. Фазовые переходы жидкость-жидкость и жидкость-пар при малых (до 15 %) концентрациях воды практически не изучены.

Основной частью измерительной установки (рис. 1) является цилиндрическая трубка из нержавеющей стали марки 12X18H10T с внутренним диаметром 8.721 мм. Для лучшего выравнивания температуры на трубку горячей прессошкой надет массивный медный блок, на торцах и в средней части которого просверлены отверстия для размещения спаев термопар и термосопротивления. Температура системы поддерживалась автоматически тремя регуляторами ВРТ-3 с точностью 0.01К. Давление фиксировалось мембранным датчиком с чувствительностью 0,005МПа, установленным на одном торце трубки и измерялось до 1МПа стрелочным образцовым манометром, а выше – грузопоршневым манометром МП-600 с точностью 0.05 %. Объем пьезометра, определяемый калибровкой по воде, составляет $21.160 \pm 0.025 \text{ см}^3$. Для перемешивания исследуемой смеси в пьезометр помещался

груз цилиндрической формы с коническими концами из нержавеющей стали.

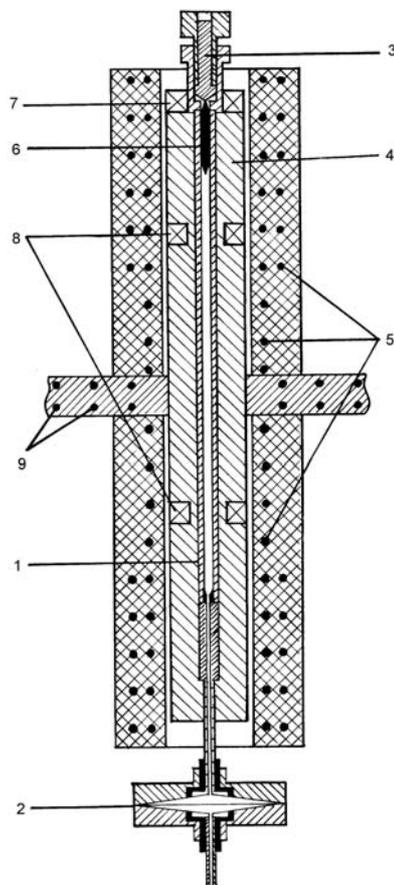


Рис.1 Установка для измерения PVT – данных. 1 – трубка (материал 12Х18Н10Т); 2 – мембранный нуль-датчик; 3 – запорный вентиль; 4 – массивный медный блок; 5 – трехсекционная печь; 6 – падающий груз; 7 – удерживающий электромагнит; 8 – катушки индуктивности; 9 – нагреватель.

Для учета изменения объема пьезометра в зависимости от температуры и давления вносились поправки. Вся система установлена на полуосях и свободно поворачивается на 180°. С целью компенсации теплоотвода по полуосям на них намотан нагреватель, мощность которого регулируется в зависимости от показаний дифференциальной термопары. Заполнение пьезометра проводится под вакуумом через вентиль на торце пьезометра. Запорный вентиль имеет два автономных выхода в виде капилляров из нержавеющей стали для получения в пьезометре вакуума и заправки его жидкостью. При заправке жидкость полностью перетекает из пикнометра в пьезометр, нагревая пикнометр до 400 К. Для убедительности измерялась масса пикнометра до и после заправки. Взвешивание проводилось на аналитических весах с погрешностью не более 0.5 мг. Для подготовки смеси были использованы деаэрированная вода двойной дистилляции, н-гексан и н-пентан чистотой 99.94 % и 99.91 % соответственно.

Измерения PVT-х свойств охватывают широкую область параметров состояния, включая области равновесий жидкость-жидкость (Ж-Ж) и жидкость-пар (Ж-П). Термические свойства системы н-гексан - вода получены для девяти значений концентрации воды (в мольных до-

лях) : 0.166; 0.201; 0.234; 0.257; 0.347; 0.615; 0.827; 0.935 и 0.964, и системы н-пентан - вода получены для восьми значений концентрации воды: 0.110; 0.143; 0.174; 0.203; 0.209; 0.214; 0.862 и 0.925. Для каждой концентрации измерения проведены по десяти-одиннадцати изохорам, охватывающие широкий интервал паровых и жидкостных изохор. На P-T диаграмме вдоль изохор наблюдаются изломы, соответствующие фазовым переходам Ж-Ж и Ж-П. Соединение точек излома дает линии фазового равновесия, отделяющие трехфазную область от двухфазной и двухфазную область от однофазной. Изохора без излома проходит через точку максимума температуры – критондентерму линии фазового равновесия. Отметим, что точка критондентермы не всегда соответствует критической температуре.

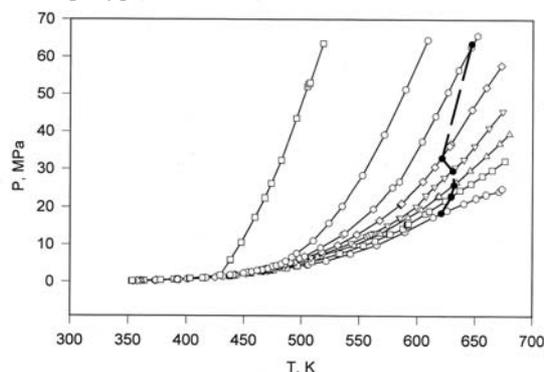


Рис.2 P-T диаграмма системы н-гексан - вода с концентрацией 0.935 м.д. воды для различных изохор. Пунктирной линией обозначена кривая фазового равновесия жидкость – пар.

На рис. 2 представлена P-T диаграмма системы н-гексан - вода с концентрацией 0.935. Общая картина всех P-T диаграмм имеет аналогичный вид. Линии фазовых переходов Ж-Ж и Ж-П и их критические параметры по мере увеличения содержания воды в смеси приближаются друг другу, как это видно на рис. 3 и 4.

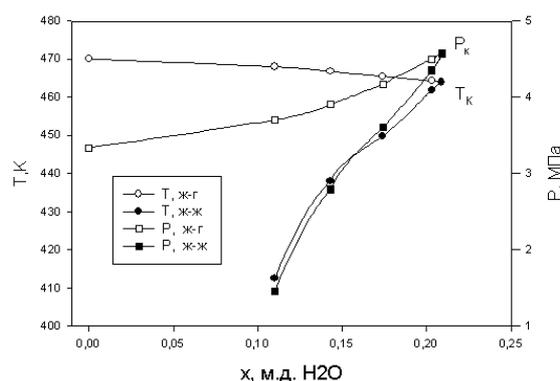


Рис.3 Линии нижнего локуса критических параметров системы н-пентан + вода.

При концентрации, равном 0.257 для системы н-гексан - вода и 0.209 для системы н-пентан - вода, линии фазового равновесия Ж-Ж и Ж-П имеют общую точку касания и критические параметры их совпадают. Эта точка называется верхней конечной критической точкой (ВККТ) и является точкой азеотропа, так как в этой точке сосуществуют все три фазы: углеводородная жидкость,

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЛИНИИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ И ...

водная жидкость и пар. Критические параметры этой точки для системы н-пентан - вода имеют значения $T_c = 463.8\text{K}$ и $P_c = 4.57\text{ МПа}$, а для системы н-гексан - вода – $T_c = 495.3\text{ K}$ и $P_c = 5.28\text{ МПа}$, которые хорошо согласуются с литературными данными [6-9,12,13]. При добавлении в систему воды растет общее давление, увеличивается содержание воды в газовой фазе и часть воды растворяется в углеводороде. Давление в системе увеличивается до начала образования второй жидкой фазы и система переходит из двухфазного в трехфазное. Область равновесия между углеводородной жидкостью и газовой фазой ограничивается кривой трехфазного равновесия, линией нижнего локуса критических точек и кривой упругости пара чистого углеводорода. Температура трехфазного равновесия ниже температуры кипения чистых компонентов при давлениях, равных давлению трехфазного равновесия. На P-T диаграмме область трехфазного равновесия является кривой, идущей от ВККТ в сторону более низкой температуры и давления. Углеводородная и водная жидкости находятся в равновесии при температурах ниже температуры ВККТ. С увеличением температуры увеличивается растворимость воды в жидком углеводороде и повышается нижняя граница давлений существования равновесия между жидкими фазами. При ВККТ растворимость воды в углеводороде наибольшая, и температура ВККТ является самой высокой температурой,

при которой существуют все три фазы. Над нею исчезает жидкая фаза богатая углеводородом.

Изменение состояний в смеси можно объяснить с помощью микроскопических явлений в смесях, происходящих в зависимости от изменения внешних полей (температуры, давления) [15]. При высоких температурах композиционная и ориентационная энтропии системы высокие и устойчивым является гомогенное состояние, так как молекулы компонентов имеют большую подвижность, и они хаотически перемешиваются и ориентируются друг относительно друга. По мере уменьшения температуры уменьшается и давление, увеличивается расстояние между молекулами, снижается энергия, обусловленная ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Это изменение влияет на свободную энергию сильнее чем композиционная энтропия. Группировка одинаковых молекул, способствующая уменьшению энергии, более выгодна и происходит разделение фаз. По мере добавления воды в углеводород взаимодействие между молекулами меняется таким образом, что приводит к расширению трехфазной области по температуре и давлению до максимальной точки трехфазного состояния, до ВККТ.

На рис.4 прослеживается динамика изменения линий фазового равновесия Ж-Ж и Ж-П системы н.пентан - вода для некоторых концентраций, включая и концентрацию, соответствующих ВККТ.

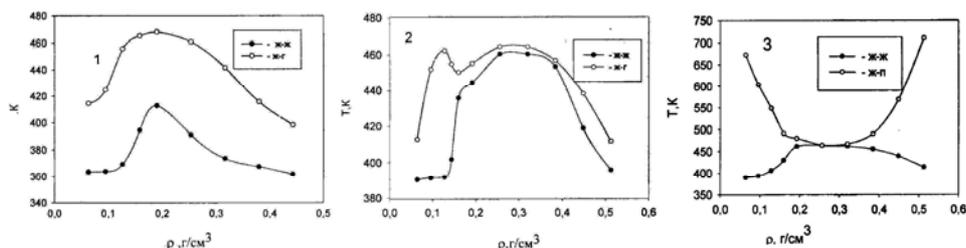


Рис.4 Фазовая P-ρ диаграмма перехода жидкость-жидкость и жидкость-пар системы н-пентан + вода для составов: а – $x = 0.110$, б – $x = 0.203$, в – $x = 0.209$ м.д. воды.

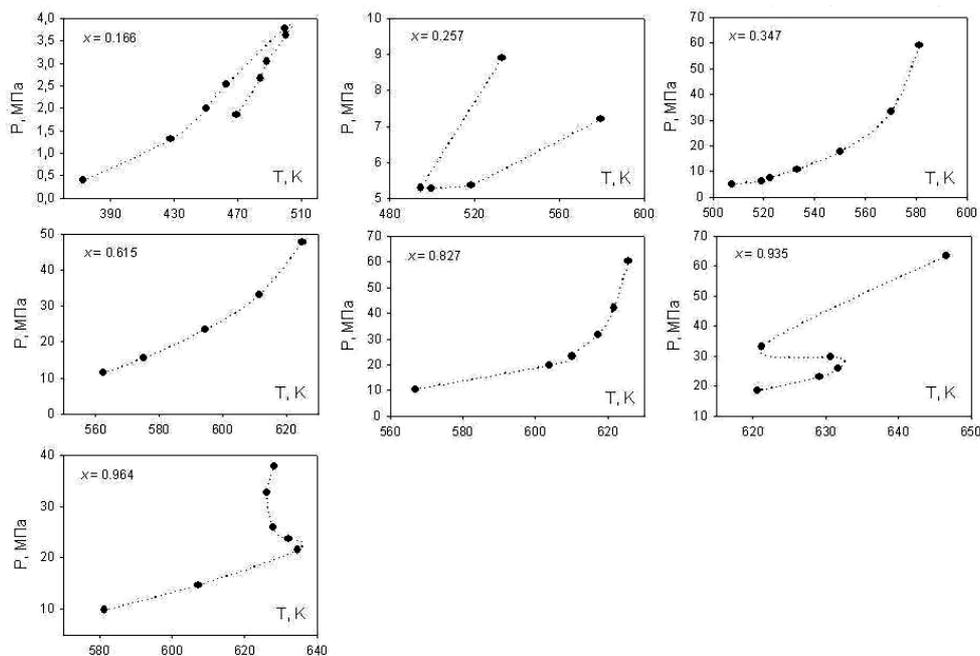


Рис.5 Фазовая P-T диаграмма перехода жидкость-пар системы н-гексан + вода для составов: а – $x = 0.166$, б – $x = 0.257$, в – $x = 0.347$ и г – $x = 0.935$ м.д. воды.

Форма линий фазового равновесия Ж-Ж с изменением концентрации сохраняют колоколообразную форму, хотя параметры этих линий изменяются. Однако, форма линий фазового равновесия ж.-п. меняется довольно сильно количественно и качественно, но проглядывается определенная эволюция этого изменения. Точка пересечения линий критических температур и давлений перехода Ж-Ж и Ж-П дает ВККТ и ее параметры рис.2.

На рис.5 приведены фазовые диаграммы перехода Ж-П системы н-гексан - вода для различных концентраций. Аналогично ведут и фазовые диаграммы системы н-пентан - вода. Как видно, для концентрации 0.166 Р-Т диаграмма имеет вид петли. При 0.257 (точка азеотропа) диаграмма имеет вид перевернутой петли. Далее, при 0.347; 0.615 и 0.827 зависимость Р(Т) является гладкой и монотонной, без каких либо особенностей. Для концентраций выше концентрации, соответствующей ВККТ, на фазовых диаграммах критические условия не реализуются. Снова критические точки появляются для концентраций выше 0.882. На изоплетах проявляются локальный температурный максимум и локальный температурный минимум. С увеличением концентрации разность между экстремумами увеличиваются. В области высокого давления все изоплеты показывают крутой подъем. На верхнем локусе критических точек обнаружен температурный минимум, соответствующий концентрации = 0.935. Для низких значений x критическая точка расположена на ветви изоплета высокого давления, а для значений x , которые находятся выше, чем значение x , соответствующие температурному минимуму критической кривой, критическая точка расположена между температурными максимумом и минимумом.

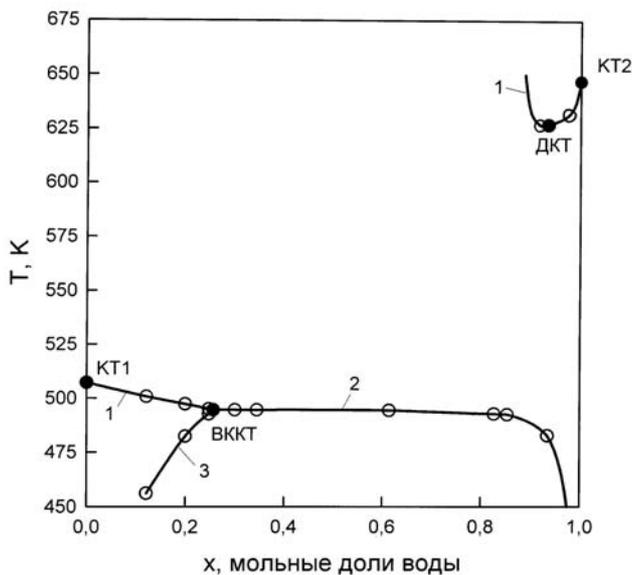


Рис.6 Линии критических точек системы н-гексан-вода. 1 - жидкость-пар; 2 - углеводородная жидкость- пар; 3 - трехфазная линия.

На рис.6 представлена фазовая диаграмма бинарной системы н-гексан - вода в Т-х координатах, построенная на основе результатов, полученных авторами данной статьи и работ [6-9]. Аналогичный вид имеет фазовая диаграмма системы н-пентан - вода. Согласно классификации Кониненбурга и Скотта [16] фазовая диаграмма би-

нарных систем углеводород-вода относится к III типу. Это означает, например для системы н-гексан - вода, что в диапазоне концентраций 0.257-0.882 критическое состояние Ж-П не реализуется, т.е. имеет место разрыв критической линии. Нижний локус линии критических точек начинается в критической точке чистого углеводорода (КТ1) и заканчивается в ВККТ. Верхний локус начинается в критической точке воды (КТ2) и, проходя через температурный минимум, направлен в область высоких давлений. Точка, соответствующая минимуму температуры, разделяет двухфазную область на две части. Правая часть соответствует равновесию Ж-П и при повышении температуры смыкается с КТ2, а левая часть двухфазной области соответствует равновесию газ-газ второго типа и продолжает выше критической температуры воды. Точка, где смыкаются кривые газ-газ и Ж-П, называется двойной критической точкой (ДКТ). На Р-Т диаграмме область фазового равновесия газ-газ ограничена кривой, идущей от ДКТ в сторону более высоких Т и Р, и изотермой, идущей от ДКТ в сторону более высоких давлений. С увеличением числа атомов углерода в углеводороде критическая кривая сдвинута к низким давлениям и к высоким значениям концентрации воды. Для ДКТ систем н-пентан - вода и н-гексан - вода получены параметры $T_c=625.5\text{K}$, $P_c=33.7\text{МПа}$ и $T_c=627.7\text{K}$, $P_c=30.9\text{МПа}$ соответственно. Явление ограниченной растворимости газов было обнаружено И.Р. Киричевским и сотрудниками еще в 1941 году и подробно исследовано Д.С. Циклисом [17]. Поведение систем вблизи ДКТ заметно отличается от их поведения вблизи обычных точек на линиях фазового равновесия. Общие свойства и анализ поведения систем с ДКТ приводятся в работах [18,19], в которых авторы пришли к выводу, что с приближением к ДКТ для описания явления больше подходит теория фазовых переходов Ландау.

Для описания линий фазового равновесия жидкость-жидкость и жидкость-пар бинарной системы н-гексан - вода использовались уравнения скейлинга [20,21]:

$$\frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} = \pm B_0 \left| \tau \right|^\beta \pm B_1 \left| \tau \right|^{\beta + \Delta} + B_2 \left| \tau \right|^{1 - \alpha} + B_3 \tau, \quad (1)$$

где $\tau = (T - T_c)/T_c$ – приведенная температура; знаки “+” и “-” относятся соответственно к правой и левой ветвям кривой сосуществования; β , Δ , α – критические индексы, причем Δ и α фиксированы [20] ($\Delta = 0.50$, $\alpha = 0.11$); B_0 , B_1 , B_2 и B_3 – критические амплитуды. Значения критических параметров (температуры T_c , плотности ρ_c , давления P_c) фазовых переходов жидкость-жидкость и жидкость-пар брались из наших экспериментальных данных. Приблизительное (т.к. нет точно совпадающих изохор и концентраций) сравнение с данными других авторов показывает, что имеется достаточно хорошее соответствие с нашими результатами.

Результаты расчетов показывают, что для фазового перехода жидкость-жидкость, значения критического показателя β близки (в пределах погрешности расчетов) к значению 0.325. Это говорит о справедливости вывода о том, что жидкости вблизи точки фазового перехода жид-

кость-жидкость относятся к классу универсальности трехмерных изинговских систем.

Для описания кривой сосуществования жидкость-пар использовалось уравнение [20]

$$\frac{\rho_l - \rho_g}{2\rho_c} = B_4 \left| \tau \right|^\beta + B_5 \left| \tau \right|^{\beta + \Delta}, \quad (2)$$

Здесь, ρ_l и ρ_g – плотности жидкой и паровой фаз, соответственно; B_4 и B_5 – критические амплитуды, $\Delta = 0.45$. Только для состава с $x=0.257$ получается значение критического показателя β , близкое к 0.325. Это говорит о сложном характере фазовой диаграммы системы н-гексан – вода. Для ДКТ значение $\beta = 0.562$, что указывает на удвоение (в пределах погрешности расчетов) критического показателя в этой точке.

Описание PVT – свойств осуществлялось с помощью уравнения Соаве-Редлиха-Квонга [22,23]

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (3)$$

где v – молярный объем; $R = 8.31451$ Дж/(моль·К) – молярная газовая постоянная. Коэффициенты a и b связаны с критическими параметрами, кроме того, a является функцией температуры и связан с ацентрическим фактором ω [22].

$$a = (1-x)^2 a_h + x^2 a_w + 2x(1-x)(1-c_{hw}) \sqrt{a_h a_w} \quad (4)$$

$$b = (1-x)b_h + xb_w$$

Для бинарной системы коэффициенты a и b определяются на основе комбинационных правил смешения [23]

Здесь, a_h , b_h и a_w , b_w – коэффициенты уравнения (3) для н-гексана и воды соответственно. Значения критических параметров для чистых н-гексана и воды брались из литературы и равны:

для н-гексана:

$$T_c = 507.200 \text{ K}, \rho_c = 233.500 \text{ кг/м}^3, P_c = 3.025 \text{ МПа};$$

для воды:

$$T_c = 647.067 \text{ K}, \rho_c = 322.788 \text{ кг/м}^3, P_c = 22.046 \text{ МПа}.$$

Коэффициент парного взаимодействия c_{hw} определяется методом наименьших квадратов из условия наилучшего описания уравнением состояния состояния термических свойств смеси. Для исследуемой системы наилучшее описание получается при $c_{hw} = 0.093$. Средняя погрешность описания давления P при этом составляет 6 %, максимальная – 10 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-08-96621) и № НШ-5547.2006.2.

- [1]. A.I.Victorov, A.A.Frederslund, N.A. Smirnova Fluid phase equilibria in water: natural gas component mixtures and their description by the hole group-contribution equation of state Fluid Phase Equil. 1991, v.66, p.187.
- [2]. M.A.Anisimov, E.E.Gorodetskii, V.D.Kulikov, J.V. Sengers Crossover between vapor liquid and consolute critical phenomena Phys.Rev.E, 1995, v.51, №2, p.1199
- [3]. M.Christoforakos, E.U. Franck An equation of state for binary fluid mixtures to high temperatures and high pressures// Ber. Bunsenges. Phys.Chem. 1986, V.90, P.780.
- [4]. Kh. S.Abdulkadirova, S.P. Khokhlachov Prediction of phase equilibria in hydrocarbon + near-critical solvent systems// Fluid Phase Equil. 1997. V.140. P.73.
- [5]. С.М.Пасулов, М.М. Хамидов Установка для одновременного измерения давления, температуры, объема и вязкости жидкостей и газов. ПТЭ, 1999. с.148.
- [6]. Th.W.De Loos, W.G.Penders, R.N. Lichtenthaler Equilibria and critical phenomena in fluid (n-hexane+water) systems at high pressures and temperatures J.Chem. Thermodyn. 1982, v.14, p.83.
- [7]. Th.W.De Loos, J.H.van Dorp, R.N. Lichtenthaler Phase equilibria and critical phenomena in fluid (n-alkane + water) systems at high pressures and temperatures// Fluid Phase Equil. 1983. V.10. P.279.
- [8]. E. Brunner Fluid mixtures at high pressures. IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane + water) mixtures// J.Chem. Thermodyn. 1990. V.22. P.335.
- [9]. T.Yiling, Th.Michelberger, E.U. Franck High-pressure phase equilibria and critical curves of (water + n-butane) and (water + n-hexane) at temperatures to 700K and pressures to 300Mpa// J. Chem. Thermodyn. 1991, V.23, P.105.
- [10]. I.K.Kamilov, G.V.Stepanov, L.V. Malysheva et. al. Phase equilibrium curves and critical lines of n-hexane + water systems: liquid-liquid and liquid-gas// HighTemp.- High Press. 1997, V.29, P.237.
- [11]. И.М.Абдулагатов, А.Р.Базаев, А.Э.Рамазанова Р,Т,х-свойства и вириальные коэффициенты бинарной системы вода+н-гексан ТВТ, 1992, т.30, №6. с.897.
- [12]. С.Tsonopoulos, G.M.Wilson High temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water// AIChE Journal. 1983, V.29, №6, P.990.
- [13]. J.G. Roof Three-phase critical point in hydrocarbon – water systems// J. Chem. and Eng. Data. 1970, V.15. №2, P.301.
- [14]. J.F. Connolly Solubility of hydrocarbons in water near the critical solution temperatures// J. Chem. and Eng. Data, 1966, V.11, №1, P.13.
- [15]. Дж.С.Уолкер, Ч.А. Вос Восстанавливающиеся фазы// В мире науки. 1987, №7, С.50.
- [16]. P.H.Van Konynenburg, R.L. Scott Critical lines and phase equilibria in binary Van der Waals mixtures//

С.М.РАСУЛОВ, А.Р.РАСУЛОВ

- Phil. Trans. Rou. London. 1980, V.298, №A1442, P.495.
- [17]. *Д.С. Циклис* Расслаивание газовых смесей. М.: Химия. 1969, 160с.
- [18]. *А.А. Собянин* Общие свойства систем с «двойной критической точкой» УФН,1986,т.149,вып.2, с.325.
- [19]. *С.В.Кривохижа, О.А.Луговая, И.Л. Фабелинский и др.* Температурная зависимость радиуса корреляции флуктуаций концентрации в растворе гваякол-глицерин в области двойной критической точки// ЖЭТФ. 1993, Т.103, вып.1. С.115.
- [20]. *М.А. Анисимов* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987, С.108.
- [21]. *A.G.Aizpiri, J.A.Correa, R.G.Rubio, M.D.Pena* // Coexistence curve of methanol + n-heptane: Range of simple scaling and critical amplitudes. Phys.Rev.B. 1990,V.41,N13, P.9003.
- [22]. *О.Ю.Баталин, А.И.Брусиловский, М.Ю. Захаров* Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра.1992.С.52.
- [23]. *С. Уэйлес* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х частях. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. С.62.

Received: 31.01.2007