## УДК 536.71:541. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ВОДОУГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

<sup>1</sup>Алиев И.А., <sup>2</sup>Расулов С.М.

<sup>1</sup>Дагестанский филиал Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена; <sup>2</sup>Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, e-mail: suleimanr1@rambler.ru

Проведено исследование PVT – свойств и фазового равновесия системы вода-пентан и вода-гексан при высоких параметрах состояния. Установлено, что фазовая диаграмма этой системы относится к третьему типу по классификации Скотта и Ван-Кониненбурга. Определены интервалы и параметры нижней и верхней ветвей критической линии и параметры верхней конечной критической точки и двойной гомогенной точки. Полученные экспериментальные данные обработаны с привлечением уравнений состояния.

Ключевые слова: углеводороды, фазовое равновесие, критические линии, уравнения состояния

## PHASE EQUILIBRIUM IN WATER HYDROCARBONIC SYSTEMS

<sup>1</sup>Aliev I.A., <sup>2</sup>Rasulov S.M.

<sup>1</sup>The Dagestan branch of the Russian state pedagogical university of A.I. Herzen; <sup>2</sup>Institute of physics of the Dagestan centre of science of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, e-mail: suleimanr1@rambler.ru

Investigation of the PVT-data and phase equilibrium of system water-pentane and water-hexane is spent at high parameters of a state. It is established that the phase diagram of this system concerns the third type according classification of Scott and van-Koninenburg. Intervals and parameters of the lower and upper branches of a critical line and parameters of the upper critical end point and double homogeneous point are defined. The received experimental data processed with attraction of the equation of a state.

Keywords: hydrocarbons, phase equilibrium, critical lines, equation of the state

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 [10, 11, 15, 24] правильно предсказывают общие закономерности в фазовом поведении таких сложных систем, но они далеки от количественной интерпретации даже для бинарных систем углеводород – вода. Нефть и газ различных месторождений 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 (гексан – вода, пентан – вода) на основе измерения PVTх – свойств в температурном интервале 300 – 680 К, давлениях до 60 МПа и в широком интервале плотностей на пьезометре постоянного объема [6].

Для подготовки смеси были использованы деаэрированная вода двойной дистилляции, н.гексан и н. пентан чистотой 99,94 и 99,91% соответственно.

Измерения PVTх-свойств охватывают широкую область параметров состояния, включая области равновесий жидкостьжидкость (ж-ж) и жидкость-пар (ж-п). Термические свойства системы гексан-вода получены для девяти значений концентрации воды (в мольных долях) от 0,166 до 0,964 и системы пентан-вода получены для девяти значений концентрации воды от 0,110 до 0,925. Для каждой концентрации измерения проведены по десяти-одиннадцати изохорам, охватывающие широкий интервал паровых и жидкостных изохор. На рис. 1 представлена Р-Т диаграмма системы н.пентан-вода с концентрацией 0,209. На Р-Т 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 – крикондентерму линии фазового равновесия. Отметим, что точка крикондертермы не всегда соответствует критической температуре. Общая картина всех Р-Т 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. При концентрации, равной 0,257 для системы гексан-вода и 0,209 для системы 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, водная жидкость и пар. Критические параметры этой точки для системы пентан-вода имеют значения  $T_{\kappa} = 463,8$  К и P = 4,57 МПа, а для системы гексан-вода –  $T_{\kappa} = 495,3$  К и  $P_{\mu} = 5,28 \text{ MII}$ а, которые хорошо согласуются с литературными данными [16–18, 21, 22, 25]. 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 Р-Т 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.



Рис. 1. Р-Т диаграмма системы н-пентан + вода с концентрацией 0.209 м.д. воды для различных изохор:  $1 - \rho = 64.1; 2 - \rho = 96.1; 3 - \rho = 128.1; 4 - \rho = 160.2; 5 - \rho = 192.2; 6 - \rho = 256.3; 7 - \rho = 320.4; 8 - \rho = 384.2; 9 - \rho = 448.5; 10 - \rho = 512.6$  (кг/см<sup>3</sup>)

Выше концентрации, соответствующей ВККТ, зависимость P(T) является гладкой и монотонной, без каких либо особенностей. Для этих концентраций на фазовых диаграммах критические условия не реализуются. Снова критические точки появляются для концентраций выше 0,882 м.д. На изоплетах проявляются локальный температурный максимум и локальный температурный минимум. С увеличением концентрации разность между экстремумами увеличивается. В области высокого давления все изоплеты показывают крутой подъем. На верхнем локусе критических точек обнаружен температурный минимум, соответствующий концентрациям 0,935 и 0,925 м.д. соответственно для обоих смесей.

Согласно классификации Кониненбурга и Скотта [23] фазовая диаграмма бинарных систем углеводород - вода относится к III типу. Нижний локус линии критических точек (рис. 2) начинается в критической точке чистого углеводорода и заканчивается в ВККТ. Верхний локус начинается в критической точке воды и, проходя через температурный минимум, направляется 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 критической точкой воды, а левая часть двухфазной области соответствует равновесию газ-газ второго типа и продолжается 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 пентан + вода и гексан + вода получены параметры T = 625,5 К, P = 33,7 МПа и T = 627,7 К, P = 30,9 МПа соответственно. Явление ограниченной растворимости газов было обнаружено И.Р. Киричевским и сотрудниками еще в 1941 году и подробно исследовано Д.С. Циклисом [9]. 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 [4, 7], в которых авторы пришли к выводу, что с приближением к ДКТ для описания явления больше подходит теория фазовых переходов Ландау.



Рис. 2. Р-Т фазовые диаграммы, нижние и верхние критические линии смесей вода-пентан и вода-гексан

Для аппроксимации кривой фа- кость было использовано выражезового равновесия жидкость-жид- ние [2, 12]

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

где  $\beta$ ,  $\Delta$ ,  $\alpha$  – критические индексы, причем  $\Delta$  и  $\alpha$  фиксированы [5] ( $\Delta = 0,50$ ,  $\alpha = 0,11$ );  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$  – критические амплитуды;  $t \equiv (T_c - T)/T_c$  – приведенная температура;  $\rho_c$  и  $T_c$  – соответственно критическая плотность и температура; знаки (+) и (–) относятся к правой и левой ветвям кривой сосуществования жидкость-жидкость.

Результаты расчетов показывают, что для фазового перехода жидкость-жидкость

значения критического показателя β близки (в пределах погрешности расчетов) к 0,325. Это говорит о справедливости вывода о том, что жидкости вблизи точки фазового перехода жидкость-жидкость относятся к классу универсальности трехмерных изинговских систем.

Описание кривой сосуществования жидкость-пар производили согласно уравнению [2, 13]

$$\frac{\rho_l - \rho_g}{2\rho_c} = B \left| t \right|^{\beta}, \qquad (2)$$

где  $\rho_l$  и  $\rho_g$  – плотности жидкой и паровой фаз соответственно; *В* – критическая амплитуда.

Результаты расчетов для бинарной смеси гексан – вода и пентан–вода показывают, что значение критического показателя  $\beta$  близко к 0.325, что характерно для трехмерных изинговских систем. Однако для концентраций, соответствующих ДКТ, величина  $\beta$  в два раза больше, что соответствует предположению [11] об удвоении

где  $\zeta$  – полевая переменная, соответствую-

щая концентрации x; R – молярная газовая

постоянная; Р – критическое давление;

 $\tau = [T - T_{c}(\zeta)]/T; \Delta A(\tau, \rho, \zeta) -$ сингуляр-

ная часть свободной энергии Гельмгольца;

 $h_0(\tau, \zeta)$  и  $A_0(\tau, \zeta)$  – регулярные функции, ко-

торые представляются усеченными рядами

Тейлора.  $\Delta A(\tau, \rho, \zeta)$  зависит от так называе-

мой кроссоверной функции У, в зависимо-

сти от значения которой сингулярная часть

свободной энергии Гельмгольца переходит

в разложение Вегнера (в близкой окрестно-

сти критической точки) или в классический

ряд Ландау (вдали от критической точки).

Чтобы идентифицировать зависимости кри-

тических параметров от переменной ζ как

зависимости от х накладывается условие ра-

венства  $x = \zeta$  на критической линии. Асим-

метрия реальной жидкости учитывается при переходе от модельных переменных к

физическим переменным. Неуниверсаль-

ные константы вещества, характеризующие

индивидуальные свойства системы, вы-

числяли на основе литературных данных и

собственных *PVTx* экспериментальных ис-

следований [5]. Необходимые при расчете

зависимости критических параметров от концентрации аппроксимировали полино-

зволяет описывать давление бинарных сме-

сей гексан – вода и пентан-вода с погреш-

ностью, не превышающей 3%, в интервале

изменения плотностей 0,50 $\rho_{c} \le \rho \le 1,7\rho_{c}$  (при  $T = T_{c}$ ) и температур 0,95 $T_{c} \le T \le 1,7T_{c}$  (при

Кроссоверное уравнение состояния по-

мами и сплайнами.

 $\rho = \rho_{0}$ ).

критических индексов в двойной критической точке.

Термодинамические свойства бинарной системы гексан – вода вблизи критической линии жидкость–пар описывали с помощью кроссоверного уравнения состояния [3,19]. Его основная идея заключается в получении кроссоверных функций, переводящих шестичленное разложение Ландау в разложение Вегнера для свободной энергии Гельмгольца жидкости в околокритической области.

Удельную энергию Гельмгольца  $A(\tau, \rho, \zeta)$  записывают в виде [19]

$$A(\tau,\rho,\zeta) = \frac{P_c(\zeta)}{RT_c(\zeta)} \left[ \Delta A(\tau,\rho,\zeta) + A_0(\tau,\zeta) + \rho h_0(\tau,\zeta) \right],$$
(3)

3. Киселев С.Б., Поводырев А.А. // Теплофизика высоких температур. – 1996. – Т. 34, № 4. – С. 626–646.

4. Кривохижа С.В., Луговая О.А., Фабелинский И.Л. // ЖЭТФ. – 1993. – Т. 103, Вып. 1. – С. 115.

- 5. Расулов С.М., Расулов А.Р. // Теплофизика высоких температур. 2000. Т. 38, № 3. С. 412–417.
  - 6. Расулов С.М., Хамидов М.М. // ПТЭ. 1999. С. 148.
  - 7. Собянин А.А. // УФН. 1986. Т.149, Вып. 2. С. 325.

8. Уолкер Дж.С., Вос Ч.А // В мире науки. – 1987. – №7. – С. 50.

9. Циклис Д.С. Расслаивание газовых смесей. – М.: Химия. 1969. – 160 с.

10. Abdulkadirova Kh. S., Khokhlachov S.P. // Fluid Phase Equil. – 1997. – Vol. 140. – P. 73.

11. Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Sengers J.V. // Phys. Rev. E. – 1995. – Vol. 51, №2. – P. 1199–1215.

12. Aizpiri A.G., Correa J.A., Pena M.D. // J. Chem. Phys. – 1988. – Vol. 88, №3. – P. 1934–1943.

13. Aizpiri A.G., Correa J.A., Rubio R.G., Pena M.D. // Phys.Rev.B. – 1990. – Vol. 41, №13. – P. 9003–9012.

14. Brunner E. // J.Chem. Thermodyn. – 1990. – Vol. 22. – P. 335.

15. Christoforakos M., Franck E.U. // Ber. Bunsenges. Phys.Chem. - 1986. - Vol. 90. - P. 780.

16. Connoly J.F. // J. Chem. and Eng. Data. – 1966. – Vol. 11, N1. – P. 13.

17. De Loos Th.W., Penders W.G., Lichtenthaler R.N. // J. Chem. Thermodyn. – 1982. Vol. 14. – P. 83.

18. De Loos Th.W., van Dorp J.H., Lichtenthaler R.N. // Fluid Phase Equil. – 1983. – Vol. 10. – P. 279.

19. Jin G.X., Tang S., Sengers J.V. // Phys.Rev.E. – 1993. – Vol. 47, № 1. – P. 388–402.

20. Kamilov I.K., Stepanov G.V., Malysheva L.V. et. al. // HighTemp.- High Press. - 1997. – Vol. 29. – P.237.

21. Roof J.G // J. Chtm. and Eng. Data. – 1970. – Vol.15, N22. – P. 301.

22. Tsonopoulos C., Wilson G.M. // AIChE Journal. – 1983. – Vol. 29, Ne6. – P. 990.

23. Van Konynenburg P.H., Scott R.L. // Phil. Trans. Rou. London. – 1980. – Vol. 298, №A1442. – P. 495.

24. Victorov A.I., Frederslund A.A., Smirnova N.A.  $\prime\prime$  Fluid Phase Equil. – 1991. – Vol. 66. – P. 187.

25. Yiling T., Michelberger Th., Franck E.U. // J. Chem. Thermodyn. - 1991. - Vol. 23. - P. 105.

1. Абдулагатов И.М., Базаев А.Р., Рамазанова А.Э. // ТВТ. – 1992. – Т.30, №6. – С. 897.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 272 с.