

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ И ВЯЗКОСТИ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

В.П. Воронов, В.Н. Курьяков, А.Р. Муратов
ИПНГ РАН, e-mail: vladimir.kuryakov@gmail.com

Нами было проведено комплексное исследование двух образцов природных углеводородных смесей в области температур, включающей точку потери текучести. Цель работы состояла в изучении фазового поведения и реологии образцов, а также в выяснении соответствия параметров имеющейся аппаратуры требованиям, необходимым при определении свойств природных смесей, и выработке оптимальной методики исследования. Используемые экспериментальные методы включали оптическую микроскопию, поляризационную микроскопию, адиабатическую калориметрию и вискозиметрию. Общая структура исследования близка, например, к использованной в работе [1]. Согласно предоставленным нам данным, составы смесей были близки: алканы 48 мольных процентов, ароматические углеводороды – 52%. Температура вспышки 118–120 °С и вязкость при высоких температурах практически совпадали. Образец А представлял собой природную смесь, образец В был представлен как смесь А, подвергшаяся обработке, подробности которой неизвестны. При температурах выше 45 °С обе углеводородные смеси А и В представляли собой однородные малопрозрачные жидкости.

Результаты измерений вязкости при понижении температуры со скоростью 8 градусов в час, приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, при температурах выше 41 °С измеренные величины вязкости обоих образцов практически совпадают. При понижении температуры образец А теряет текучесть вблизи точки 40 °С. Образец В теряет текучесть при температуре 30 °С. Из-за малого количества вещества измерения проводились на вискозиметре AND SV-10 с использованием только одного активатора. Для калибровки была измерена вязкость других жидкостей в стандартном режиме измерений (с двумя активаторами) и режиме с одним активатором. Из сравнения полученных данных была определена величина масштабного множителя, единица на рис. 1 соответствует 1 срс.

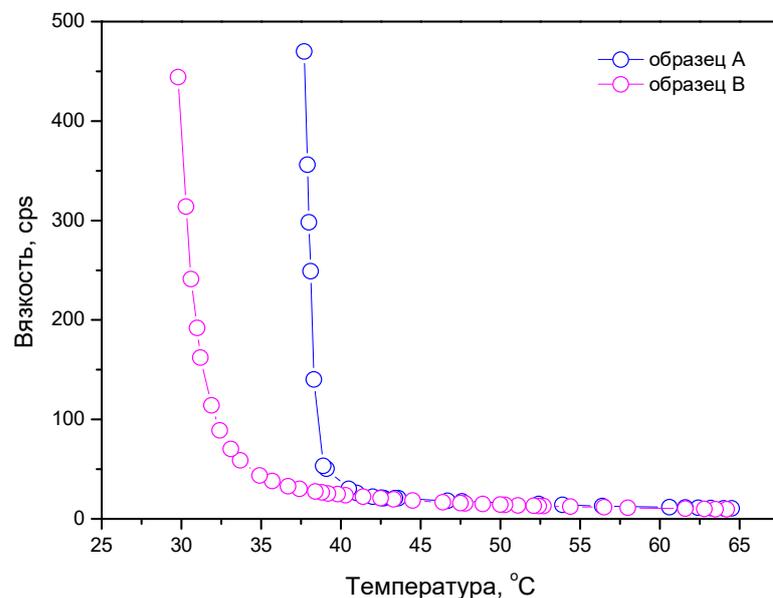


Рис. 1. Зависимость вязкости образцов от температуры

Чтобы выяснить причину потери текучести, зависимость состояния образцов от температуры была исследована на оптическом микроскопе OlympusCX41, оборудованном нагревательным столиком. Разрешение микроскопа с использованным объективом составляет 1 мкм. Система стабилизации температуры позволяет поддерживать температуру в исследуемой области с точностью около 0.1 °C. Наблюдение образцов проводилось в проходящем свете в режиме светлого поля, а также в режиме наблюдения в скрещенных поляроидах. Капля образца помещалась на предметное стекло при комнатной температуре и накрывалась покровным стеклом. Подготовленный образец помещался на нагревательный столик микроскопа и нагревался до начальной температуры 40 °C.

При температурах выше 40 °C в скрещенных поляроидах оба образца представляют собой однородные жидкости. При понижении температуры в жидкости появляются яркие светлые точки размером порядка микрон. Появление светлых точек в скрещенных поляризаторах означает возникновение диспергированных в жидкости частиц кристаллической фазы, обладающей двулучепреломлением. В углеводородах такое упорядочение характерно для кристаллов парафинов. В исследуемой области температур расположены точки плавления парафинов C18 (29°C) – C22 (42 °C).

В режиме наблюдения в скрещенных поляроидах было установлено, что при 40°C в образце отсутствуют видимые частицы парафинов. Далее образец охлаждался со скоростью 5 градусов в час, и для ряда температур были сделаны его микрофотографии. Для определения площади, занимаемой на микрофотографиях парафинами, использовалась программа анализа изображений Image ScoreM. Данная программа позволяет выделить на фотографии области, отличающиеся от фона, и вычислить занимаемую ими площадь на изображении.

Отметим, что в отличие от образца В, образец А содержит диспергированные капли воды, которые хорошо видны при помощи оптического микроскопа (см. рис. 2).

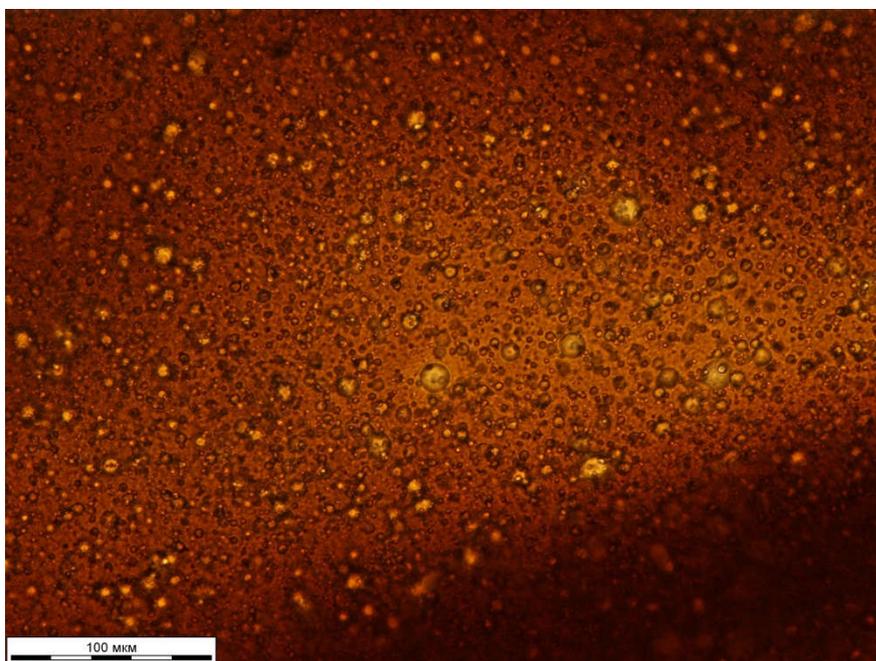


Рис. 2. Микрофотография образца А при комнатной температуре

Из анализа изображений, полученных в скрещенных поляроидах, можно оценить количество твердых парафинов в образцах А и В при комнатной температуре в исходном состоянии (до нагрева). На рис. 3 представлены микрофотография образца В, полученная в скрещенных поляроидах при комнатной температуре, а также результат выделения на ней светлых объектов, кристаллов парафинов. Анализировалась часть фотографии с равномерным освещением, светлые объекты занимают на ней около 20% площади. Результаты, полученные для образца А в исходном состоянии, близки к результатам для образца В.

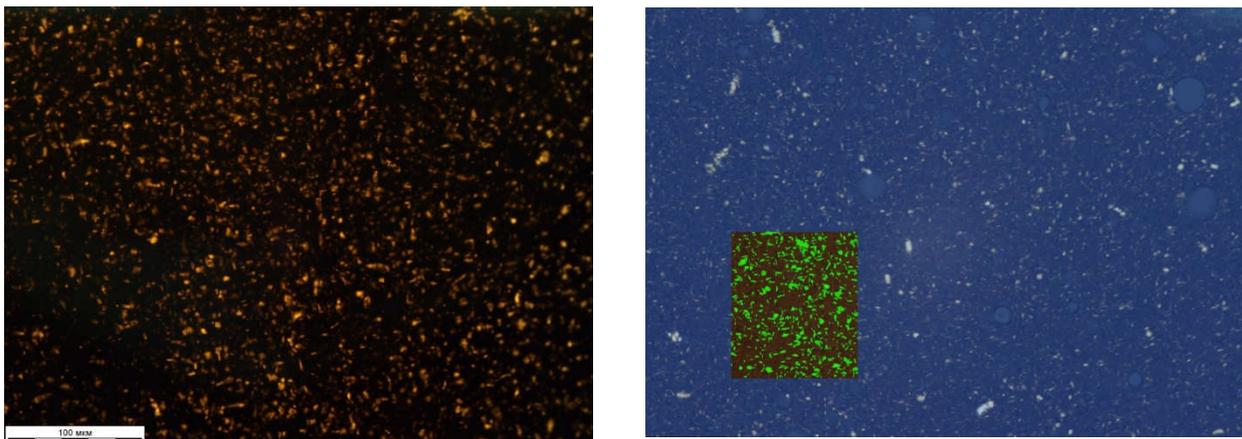


Рис. 3. Микрофотографии исходных образцов А и В, полученные в скрещенных поляроидах при комнатной температуре

Для исследованных образцов были сделаны серии фотографий в скрещенных поляроидах при медленном охлаждении от начальной температуры 40 °С. Эти фотографии были обработаны по описанной выше методике. Полученная зависимость площади, занятой на фотографии светлыми объектами, от температуры представлена на рис. 4.

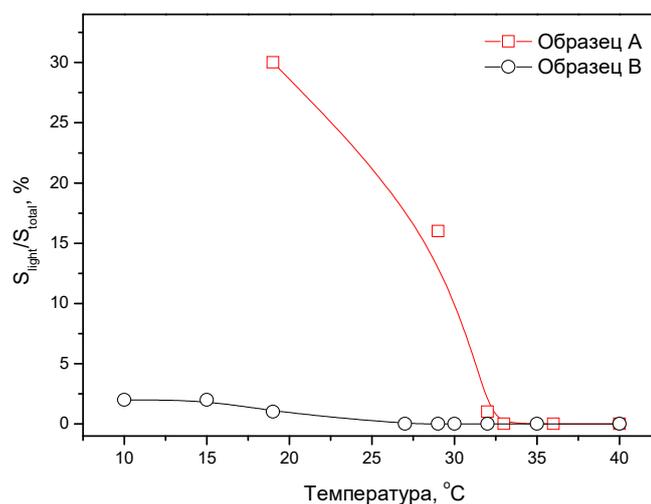


Рис. 4. Зависимость площади светлых объектов на фотографиях от температуры при охлаждении

Разрешение оптического микроскопа не позволяет обнаруживать частицы парафинов с размером меньше 1 мкм, поэтому определение количества твердых парафинов из анализа фотографий может сильно занижать результат. Для более

достоверного определения количества твердой фазы было произведено калориметрическое исследование образцов. Из-за низкой теплопроводности и высокой вязкости для получения равновесных характеристик образцов необходимо использовать адиабатическую калориметрическую установку высокой точности. Вообще говоря, фазовое поведение тяжелых алканов довольно сложно, в частности, при охлаждении жидкого алкана образуется фаза(ы) с промежуточным типом упорядочения, которая получила название ротаторной фазы [2].

Данная фаза может быть метастабильна, поэтому наблюдаемое поведение может сильно зависеть от знака и величины скорости изменения температуры. Нас интересовало сравнительное поведение образцов в узком температурном интервале от появления твердых частиц в образце до точки потери текучести. В этой области можно полагать поведение теплоемкости универсальным.

Для определения равновесных свойств изучаемых углеводородных смесей измерения производились при нагревании со скоростью 4 градуса в час.

Полученные зависимости теплоемкости от температуры для изученных образцов приведены на рис. 5.

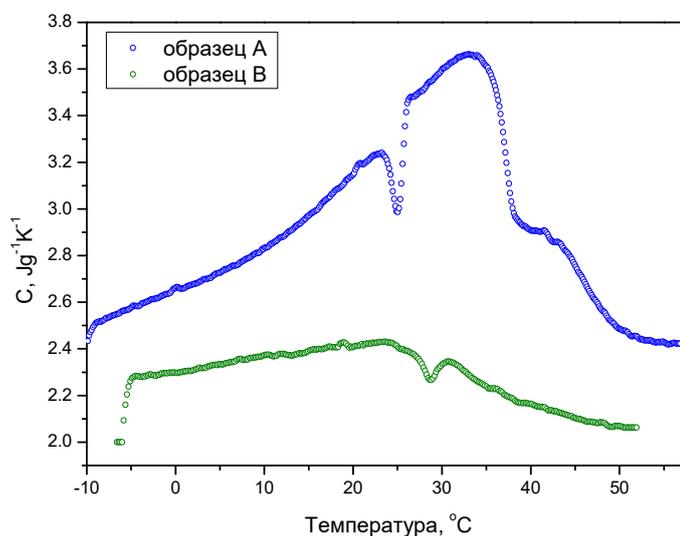


Рис. 5. Удельная теплоемкость образцов А и В

Как видно из рис. 5, при температуре около 50 °C величина удельной теплоемкости выходит на значения, близкие к теплоемкости жидких алканов (см. [3]). Большее значение

теплоемкости при более низких температурах связано с затратами тепла на плавление твердых парафинов. Как отмечалось, в исследуемой области температур находятся точки плавления алканов с номерами 18–22. Разумеется, при низком содержании более тяжелого углеводорода в смеси, его температура плавления также может оказаться в этой области. Вследствие большого сходства строения парафинов, их удельные теплоемкости и теплота плавления на единицу массы близки. Чтобы оценить количество твердых парафинов, можно принять эти параметры равными, например, характеристикам эйкозана ($C_{20}H_{42}$). Согласно [4], теплоемкость жидкого эйкозана при температуре немного выше точки плавления равна $C=2.26\text{J/g/K}$, а теплота плавления – $Q=247.4\text{ J/g}$. Теплоемкость твердого эйкозана равна $C=1.92\text{J/g/K}$. Поскольку отвердевает незначительная часть углеводородов смеси, то теплоемкость жидкой фазы равна произведению ее массы, на удельную теплоемкость, полученную в области отсутствия твердых частиц. Далее, используя приведенное выше значение теплоты плавления, можно вычислить, исходя из закона сохранения энергии, зависимость массы твердых парафинов от температуры. Аналогичный способ использовался, например, в работах [1, 5].

В работе [1] утверждается, что дифференциальная сканирующая калориметрия и вискозиметрия недооценивают количество выпавших парафинов, и наиболее точно их появление определяется по данным оптических измерений. Мы использовали адиабатическую сканирующую калориметрию и, при наших условиях измерений, она позволяет получить наиболее точную информацию о количестве твердой фазы. Частицы парафинов видимых размеров появляются при более низких температурах, чем температура, которую дает калориметрия.

Полученные зависимости массовой доли твердой фазы приведены на рис. 6.

Разумеется, использованное приближение довольно грубо и точность ответа невысока, ошибка порядка 15%, однако, качественные утверждения, основанные на полученных зависимостях, вполне можно делать. Как видно из рис. 6, количество парафинов, плавящихся в исследуемой области температур, в образце А в 2.5 раза больше, чем в образце В. Сплошные кружки обозначают точки, в которых вязкость равна 450 срс, что близко к точке потери текучести. В образце А это значение вязкости достигается при массовой доле парафинов 3.4%, в образце В – 2.4%.

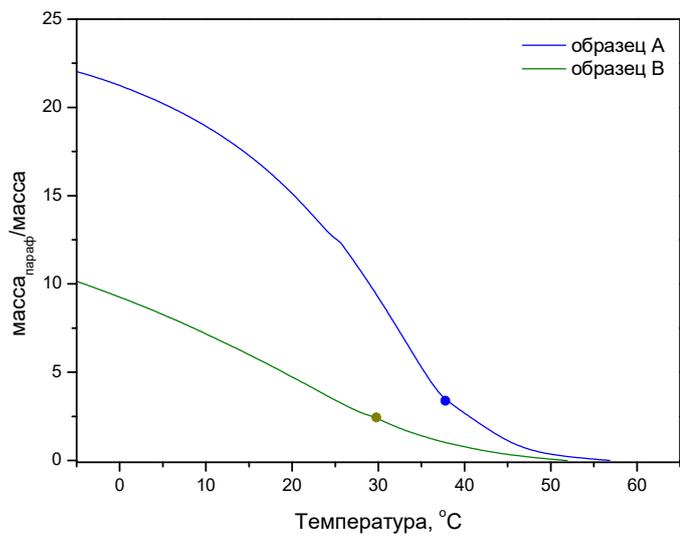


Рис. 6. Зависимость массы твердых парафинов от температуры, кружки обозначают точки потери текучести

Используя рис. 1 и 6, можно построить зависимость вязкости от массовой доли частиц дисперсии. Полученный результат представлен на рис. 7.

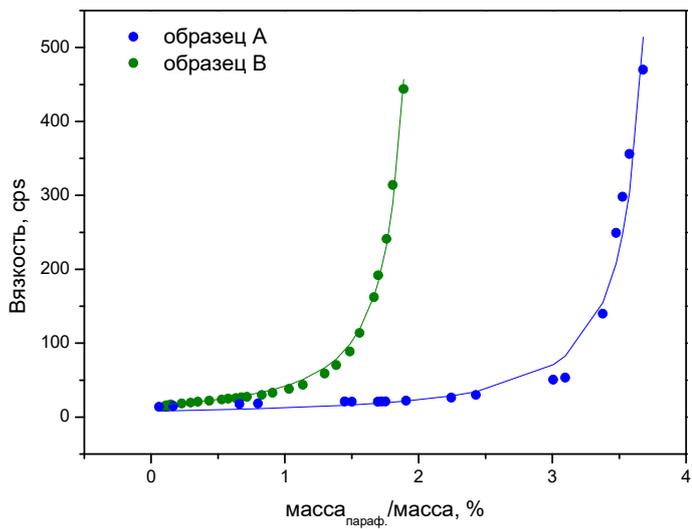


Рис. 7. Зависимость вязкости от массовой доли частиц дисперсии

Экспериментальные точки изображены кружками, линии – результат обработки в случае теоретической модели. Как известно, для дисперсии твердых сфер при малой объемной доле частиц поправка к вязкости определяется формулой Эйнштейна $\eta = \eta_0 (1 + 2.5 \varphi)$, где η – вязкость дисперсии, η_0 – вязкость растворителя, а φ – доля объема, занятая частицами дисперсии [6]. В дисперсии твердых сфер кристаллическая фаза появляется при $\varphi_c = 0.495$, а точка стеклования (кинетическая точка потери текучести) $\varphi_g = 0.63$ [7]. Хотя в нашем случае φ мало, очевидно, что приближение не взаимодействующих твердых сфер не подходит для дисперсии парафинов, поскольку потеря текучести происходит при объемной доле твердых частиц, составляющей проценты. В инженерной практике вблизи точки потери текучести часто используют эмпирическую формулу Кригера–Догерти $\eta = \eta_0 (1 - \varphi/\varphi_c)^{-\nu}$, где показатель ν является подгоночным параметром [8], а φ_c – доля объема частиц дисперсии, соответствующая потере текучести. Авторы работы [1] использовали простую формулу Аррениуса $\eta = \eta_0 \cdot \exp(-E/kT)$. Из расчетов, основанных на взаимодействии мод, следует выражение $\eta = \eta_0 \Delta^{-3/2}$, где в первом приближении $\Delta \sim \varphi_c - \varphi$ [9].

При обработке результатов было использовано приближение, описанное в [8]. Для образца А получены значения параметров $\eta_0 = 62.3$ срс, $\varphi_c = 3.9\%$, для образца В – $\eta_0 = 49$ срс, $\varphi_c = 2.9\%$. Видно, что соответствие этих данных и теоретических выражений вполне приемлемое. Имеющееся отличие для образца А, вероятно, связано с недостаточно равновесными измерениями. Как следует из результатов калориметрии, приведенных на рис. 5, в образце А в узкой области температур (вблизи точки потери текучести) происходит выпадение значительного количества твердых парафинов. Процесс выпадения медленный, его характерное время – десятки минут. Вследствие данного процесса значительно возрастает вязкость и уменьшается теплопроводность образца. Это означает, что для измерения равновесной зависимости вязкости в рассматриваемой области необходима высокая точность поддержания температуры, кроме того, нужно производить измерения с большим временем ожидания. По-видимому, использованный режим измерений не позволил достичь требуемой точности вблизи точки потери текучести образца А.

Заключение

С помощью оптической микроскопии, микроскопии в скрещенных поляроидах, калориметрии и вискозиметрии проведено комплексное исследование образцов

углеводородных смесей с близкими свойствами. Показано, что значительный рост вязкости и потеря текучести связаны с появлением твердых частиц углеводородов в исходной смеси. Количество выпавших твердых углеводородов оценено с помощью обработки полученных изображений, а также более точно – по данным калориметрии. Экспериментально определена зависимость вязкости смеси от температуры. По измеренным данным реологии и калориметрии построена зависимость вязкости от массовой доли твердых углеводородов. Полученная зависимость хорошо описывается выражением для вязкости вблизи точки потери текучести, которое получается в приближении взаимодействующих мод.

Статья написана в рамках выполнения Государственного задания в сфере научной деятельности на 2017 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ranningsen H.P., Bjamdal B., Hansen A.B., Pedersen W.B.* Wax precipitation from North Sea crude oils: 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties // *Energy&Fuels*. 1991.Vol. 5. P. 895–908.
2. *Котельникова Е.Н., Филатов С.К.* Кристаллохимия парафинов. СПб: Химия, 2002. 352 с.
3. *Ruzicka V., Zabransky M.* Heat capacities of organic compounds in liquid state. II. C₁ to C_{18n}-Alkanes // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1991.Vol. 20. P. 405–444.
4. *Van Miltenburg J.C., Oon H. A., Metivau V.* Heat capacities and derived thermodynamic functions of n-C₁₉ and n-C₂₀ between 10 K and 390 K // *J. Chem. Eng. Data*. 1999. Vol. 44. P. 715–720.
5. *Alcazar-Vara L.A., Buenrostro-Gonzalez E.* Liquid-Solid Phase Equilibria of Paraffinic Systems by DSC Measurements // *Applications of Calorimetry in a Wide Context – Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry* / ed .by A.A. Elkordy. 2013. 484 p. Publisher: InTech, Chapters published January 23, 2013 under [CC BY 3.0 license](#). DOI: 10.5772/54575 .
6. *Einstein A.* Berichtigung zu meiner Arbeit: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen“ // *Ann. der Physik*. 1911. Vol. 34. P. 951–952.
7. *Pusey P. N., van Megen W.* Phase behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres // *Nature*. 1986. Vol. 320. P. 340–342.
8. *Krieger I.M., Dougherty T. J.* A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres // *Transactions of The Society of Rheology*. 1959. Vol 3. P. 137–152.
9. *Muratov A.R.* Universal behavior of shear viscosity near freezing point // *JETP Letters*. 2008. Vol. 86. P. 737–739.