

Сравнительный анализ эффективности оптического и калориметрического методов изучения околокритического состояния углеводородных смесей

В.Э. Поднек^{1*}, В.П. Воронов¹, Ю.Ф. Кияченко¹, А.С. Сирота²

1 – Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва

2 – ПАО «Газпром», г. Москва

E mail: *podnek77@gmail.com

Аннотация. На примере бинарной углеводородной смеси метан–пентан, моделирующей простейшую газоконденсатную систему, показано, что оптический метод изучения околокритического состояния углеводородного флюида, использующий измерение интенсивности критической опалесценции в окрестности критической точки жидкость–газ, дает более точные и надежные результаты для пограничной кривой и значений критических параметров флюида, чем классическая адиабатическая калориметрия, использующая метод термограмм для фиксации изменения фазового состояния флюида.

Ключевые слова: углеводородные смеси, фазовое поведение, пограничная кривая, критическая точка, околокритическое состояние, критическая опалесценция, рэлеевское рассеяние света, адиабатическая калориметрия, критические параметры.

Для цитирования: Поднек В.Э., Воронов В.П., Кияченко Ю.Ф., Сирота А.С. Сравнительный анализ эффективности оптического и калориметрического методов изучения околокритического состояния углеводородных смесей // Актуальные проблемы нефти и газа. 2020. Вып. 4(31). С. 37–61. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-31.art4>

В работе [1] авторами был предложен эффективный инструментальный оптический способ идентификации, изучения и контроля околокритического состояния углеводородных (УВ) смесей, основанный на универсальном явлении критической опалесценции (КО) – аномальном (на порядок и более) росте интенсивности рэлеевского рассеяния света на тепловых флуктуациях плотности и компонентного состава смеси с приближением к критической точке жидкость–газ [2–4]. В этой же работе [1] была представлена экспериментальная оптическая установка измерения интенсивности рэлеевского рассеяния света УВ смесями с оптической ячейкой высокого давления [5]. На примере

изучения бинарной смеси метан–н-пентан, приготовленной в равной весовой пропорции компонентов, обозначаемой далее как C1C5, сделана попытка провести качественное сравнение возможностей (результатов) оптического и калориметрического способов изучения околокритического состояния УВ смесей. В указанной установке отсутствовала функция измерения давления исследуемой смеси, что не позволило выявить все конкурентные преимущества оптического метода перед другими методами, прежде всего, калориметрическим, и, как следствие, сделать более определенное заключение о возможностях и перспективах предложенного оптического метода в изучении околокритических УВ смесей.

В данной работе приводится краткое описание доработанной оптической установки измерения интенсивности рэлеевского рассеяния света околокритическими УВ смесями с датчиком давления в оптической ячейке. Наличие последнего превращает установку в эффективный анализатор околокритического состояния УВ смесей – специализированный прибор для идентификации и выделения на фазовой диаграмме смеси области околокритического состояния, построения в указанной области пограничной кривой и надежной оценки значений критических параметров.

Тестирование разработанного оптического метода и оценка возможностей доработанной оптической установки проводятся на той же самой бинарной УВ смеси C1C5 в том же температурном интервале, в котором в работе [1] было проведено калориметрическое изучение указанной смеси. Здесь же дается более полное представление результатов калориметрических измерений и оценка надежности получаемых калориметрическим методом значений критических параметров смеси. Приводятся результаты оптических измерений интенсивности рассеяния света смесью C1C5, дополненные измерением давления, плотности и температуры исследуемого образца, и проводится количественное сравнение с результатами калориметрических измерений, свидетельствующее о высокой эффективности оптического метода в идентификации и изучении околокритического состояния УВ смесей. В частности, по результатам оптических измерений на фазовой диаграмме УВ смеси в переменных температура–давление, в дополнение к пограничной кривой и положению критической точки, впервые приведена инструментально определенная область предпереходного околокритического

состояния смеси, характеризующаяся чрезвычайной узостью по давлению.

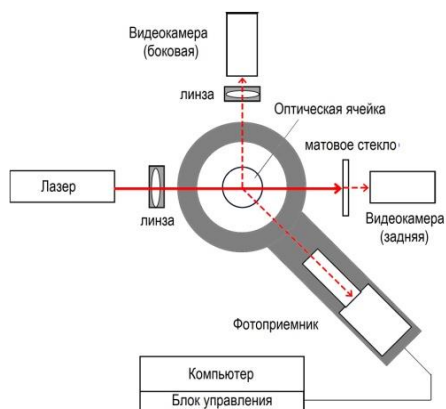
Проведенный сравнительный анализ результатов оптических и калориметрических измерений показывает, что в околокритической области оптический метод дает гораздо более точные и надежные результаты при гораздо меньших энергетических, временных и трудовых затратах. При этом выбор в качестве объекта исследования смеси C1C5, упоминавшейся ранее лишь однажды в работе Б. Сейджа и др. (1942) [6], выявил существенные различия экспериментально определенных значений критических параметров смеси с литературными данными и результатами математического моделирования, что ставит под сомнение надежность полученных ранее значений критических параметров ряда смесей метан–н-пентан [6], закладываемых в расчетные схемы при математическом моделировании фазового поведения многокомпонентных УВ с большим содержанием н-пентана.

Установка измерения интенсивности рэлеевского рассеяния света с датчиком давления в оптической ячейке

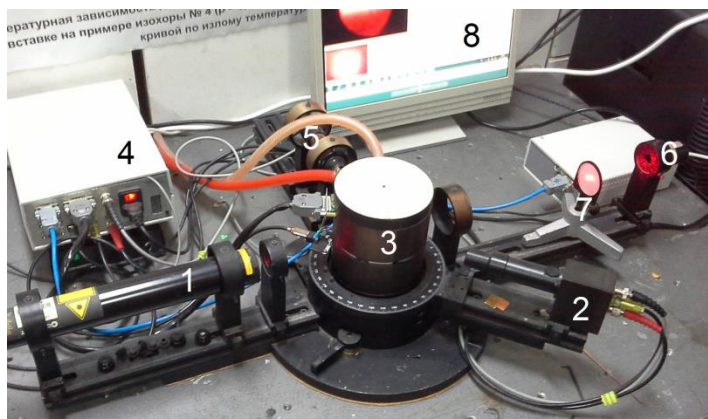
Установка измерения интенсивности рэлеевского рассеяния света околокритическими УВ флюидами [1] собрана по классической оптической схеме [3] с горизонтальной плоскостью рассеяния (рис. 1). Установка включает в себя источник света – лазер (1), термостат (3) с оптической ячейкой высокого давления [5] и фотоприемник рассеянного излучения (2), расположенный под углом 45° к входящему в ячейку лазерному лучу. Для получения дополнительной информации о поведении образца при фазовых превращениях установка снабжена двумя видеокамерами.

Первая (5) – боковая, расположенная под углом 90° к лазерному лучу со стороны, противоположной фотоприемнику, дает изображение луча в объеме образца (внутри ячейки). Вторая (6) – задняя, расположенная на выходе луча из ячейки, дает изображение пятна на матовом стекле (7) от прошедшего через образец лазерного луча. Установка

управляется рабочей программой, установленной на персональном компьютере, через цифровой блок управления – специализированный контроллер (4). На экран монитора компьютера (8) в режиме реального времени выводится актуальная экспериментальная информация и изображения с двух видеокамер.



а



б

Рис. 1. Установка измерения интенсивности рэлеевского рассеяния света околокритическими УВ флюидами: **а** – оптическая схема, **б** – внешний вид [1]

В целях расширения возможностей экспериментальной оптической установки в изучении фазового поведения УВ флюидов, оптическая ячейка [5] снабжена датчиком давления Туре 4421 фирмы JUMO (Германия). Конструкция оптической ячейки с датчиком представлена на рис. 2. В донную часть оптической ячейки (1) вварен датчик давления (2). Соединение датчика с измерительной схемой осуществляется с помощью разъема (3), доработанного из сетевого соединителя RJ9. Надежность соединения разъема (3) с ответной частью в термостате обеспечивается штифтовой системой ячейка–термостат со штифтовой канавкой (4) на корпусе ячейки [5]. Датчик давления калибровался индивидуально, в полностью собранной и заправленной метаном оптической ячейке, по образцовому манометру класса точности 0,03 ПДЭ-020И-ДИ производства НПП «ЭЛЕМЕР».

Встраивание датчика давления в ячейку потребовало доработки измерительной части установки и управляющей программы. В частности, в экранный интерфейс (рис. 3) последней было введено дополнительное окно (2), отображающее величину измеряемого давления.

Наличие штифтовой системы фиксации оптической ячейки в термостате и встроенного электрического разъема датчика давления позволяют оперативно извлекать ячейку для взвешивания и в том же положении устанавливать ее обратно. При этом малая масса ячейки, менее 250 г, при внутреннем объеме $3,15 \text{ см}^3$ позволяет пользоваться прецизионными аналитическими весами для определения плотности исследуемого образца. В нашем случае это были весы Sartorius BP 301S с верхним пределом измерений 303 г и разрешением 0,1 мг.

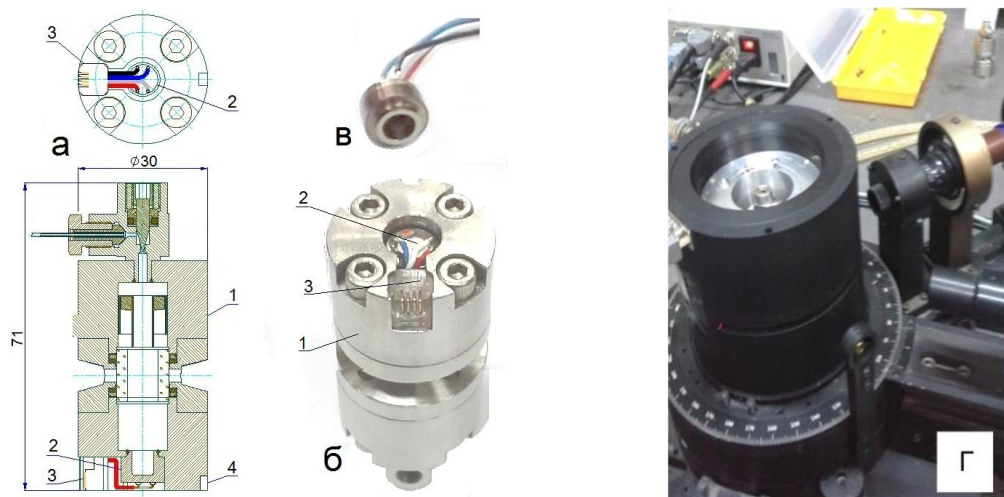


Рис. 2. Оптическая ячейка [5] с вареным в ее донную часть датчиком давления: **а** – конструкция, **б** – внешний вид со стороны донной части, **в** – вид тензодатчика до интеграции в ячейку, **г** – вид сверху на открытый термостат с установленной в него оптической ячейкой (справа видна боковая видеокамера, сфокусированная в середину внутреннего объема ячейки)

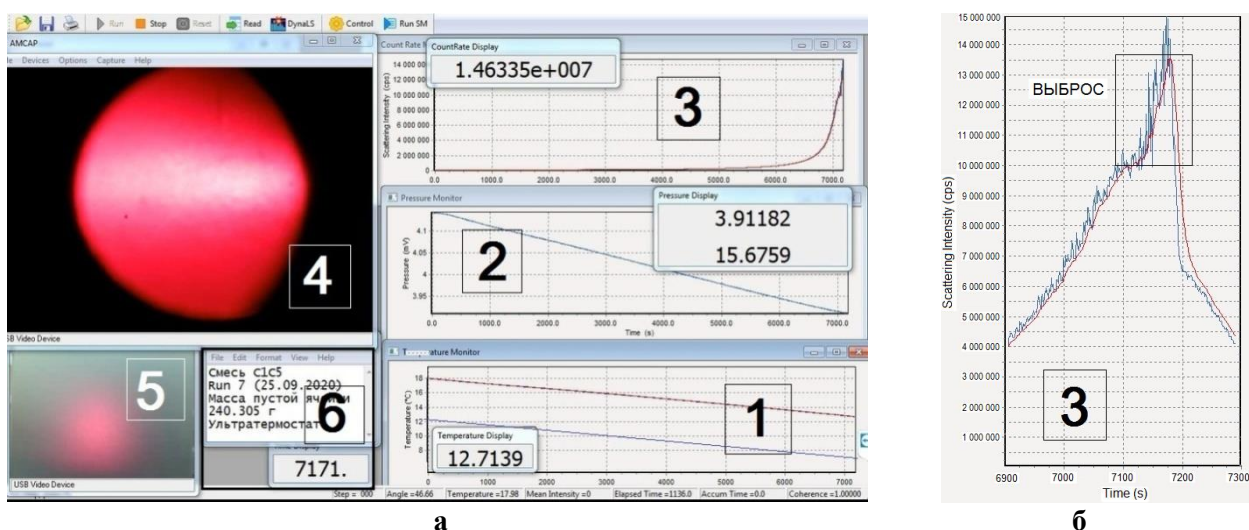


Рис. 3. Пример изображения на экране компьютера, управляющего работой оптической установки

а – в ходе измерений

1 – временная зависимость температуры образца, °C; 2 – временная зависимость сигнала датчика давления, мВ и Мпа; 3 – временная зависимость интенсивности светорассеяния, cps; 4 – окно визуального контроля фазового состояния смеси в ячейке; 5 – изображение пятна на матовом стекле от прошедшего через образец лазерного луча; 6 – вспомогательное информационное окно с указанием времени с начала измерений, сек

б – фрагмент временной зависимости интенсивности светорассеяния (3) на околоскритической изохоре № 7 смеси С1С5, демонстрирующий дополнительный выброс интенсивности светорассеяния, связанный с началом перехода смеси в двухфазное состояние

Доработанная оптическая установка позволяет измерять интенсивность (i) рассеяния света исследуемым флюидом совместно с измерением давления (P), плотности (ρ) и температуры (T) образца, т.е. проводить

комплекс $P\rho Ti$ измерений, а с учетом наличия встроенных видеокамер, еще и осуществлять визуальный контроль за изменением фазового состояния исследуемого флюида и рассеивающей среды.

Соответственно, область возможного проведения оптических (РрТi) измерений оказывается значительно шире области критической опалесценции, на которую изначально был ориентирован предложенный в [1] инструментальный оптический метод.

Методика оптических (РрТi) измерений

Оптические (РрТi) измерения проводятся с одной начальной заправкой оптической ячейки исследуемым образцом при его медленном охлаждении из области однофазного состояния на последовательности изохор, покрывающих область критической опалесценции [1]. За последнюю принимается область фазовой диаграммы смеси, в которой интенсивность светорассеяния на порядок и более превышает характерное (базовое) значение, фиксируемое вдали от критической точки. В свою очередь, за область окологритического состояния смеси принимается сама область КО.

В указанной области переходы смеси в двухфазное состояние отмечаются острыми (лямбда-образными) пиками интенсивности светорассеяния, являющимися рудиментами основного (сингулярного) пика интенсивности светорассеяния на критической изохоре, пересекающей пограничную кривую в критической точке. Значения интенсивности в максимумах указанных пиков уменьшаются с удалением от критической точки. Соответственно, положение критической точки исследуемой смеси на экспериментально определенной пограничной кривой определяется абсолютным максимумом интенсивности критической опалесценции.

Оптические (РрТi) измерения выполняются с небольшим заходом в двухфазную область для более надежной идентификации перехода и более четкой

прорисовки пика интенсивности светорассеяния с целью более точного нахождения температуры перехода.

Перевод смеси, находящейся в ячейке, на изохору с меньшей плотностью осуществляется выпуском из ячейки части исследуемого образца, контролируемым по показаниям датчика давления. Перед выпуском смесь в ячейке переводится в однофазное состояние и хорошо перемешивается. Для более точного определения плотности исследуемой смеси и контроля отсутствия утечек, ячейка с образцом взвешивается дважды – до и после прогона смеси по соответствующей изохоре.

Помимо отдельно определяемой плотности смеси (своей для каждой проходимой изохоры), измеряемыми величинами являются температура, давление и интенсивность светорассеяния в условных единицах – числе счетов фотонов (рассеянного излучения, зарегистрированных фотоприемником) в секунду (cps = counts per second).

Измерения интенсивности светорассеяния проводятся лишь на тех изохорах, при пересечении которыми пограничной кривой в интенсивности светорассеяния выделяются острые (лямбда-образные) пики, свидетельствующие о нахождении смеси в окологритическом состоянии. Вне окологритической области эти пики вырождаются в слабые изломы, трудно определяемые при конечной точности измерения интенсивности рассеяния. Оптический метод теряет свои преимущества. Однако наличие измерителя давления и возможность визуального контроля изменения фазового состояния исследуемого образца позволяют существенно расширить возможности оптического (РрТi) метода в части нахождения пограничной кривой смеси в широкой области изменения термобарических параметров.

Бинарная смесь C1C5 (метан и н-пентан в равной весовой пропорции)

Как и в работе [1], в качестве объекта для тестирования оптического метода изучения околоскритического фазового поведения УВ смеси была выбрана бинарная смесь C1C5. Критические параметры указанной смеси были заявлены в работе Б. Сейджа и др. [6] на основе результатов PVT исследований ряда других смесей метан–н-пентан с большим содержанием н-пентана [6]. Выбор авторами смеси C1C5 обусловлен тем, что приведенная Сейджем и др. экспериментальная оценка значения критической температуры смеси 314K и ее расчетные значения, полученные с использованием пакетов инженерных термодинамических расчетов REFPROP 9.1 и PVTsim (PR78) – 317K и 308K соответственно, представлялись чрезвычайно удобными для тестовых экспериментальных исследований околоскритического состояния смеси. Указанная смесь была предварительно исследована авторами оптическим и калориметрическим методами в работе [1] в рамках презентации потенциальных возможностей разработанного оптического метода. При этом полученные экспериментальные значения критической температуры смеси оказались значительно ниже, чем значение, приведенное Б. Сейджем и др. [6], и значения, рассчитанные средствами математического моделирования. Последнее обусловило необходимость заново приготовить смесь C1C5 и провести повторное оптическое, теперь (PrTi), исследование ее околоскритического состояния с целью не только провести более полное сравнение с полученными ранее результатами калориметрических измерений, но и сравнить весь набор экспериментально

получаемых критических параметров смеси с результатами работы [6].

В данной работе изучение фазового поведения УВ смеси C1C5 оптическим (PrTi) методом проведено на 50-ти изохорах в интервале температур от -5 до 110 °C, в том же интервале, где были получены результаты калориметрических измерений, представленные в работе [1]. При этом только первые 24 изохоры можно отнести к околоскритическим, пересекающим пограничную кривую, когда исследуемая смесь находится в околоскритическом состоянии.

Результаты оптических (PrTi) измерений в околоскритической области

Оптические (PrTi) измерения на первых 24 пройденных изохорах смеси C1C5 проводились в интервале плотностей ρ от 0,337 до 0,235 г/см³ и температур T от -3 до 59 °C. В исследованную область фазовой диаграммы смеси вошел участок пограничной кривой смеси с критической точкой и криконденбаром, а также прилегающая к нему область предпереходного околоскритического состояния.

Измерения проводились по изложенной выше методике со скоростью охлаждения смеси 3 град/час. При этом переход смеси в двухфазное состояние отмечался острым (лямбда-образным) пиком интенсивности светорассеяния со значением в максимуме, достигавшим для некоторых изохор двух и более порядков величины интенсивности вдали от критической точки (рис. 4). Температуры, соответствующие максимумам указанных острых пиков, приняты за температуры переходов смеси из однофазного в двухфазное состояние (пересечения пограничной кривой).

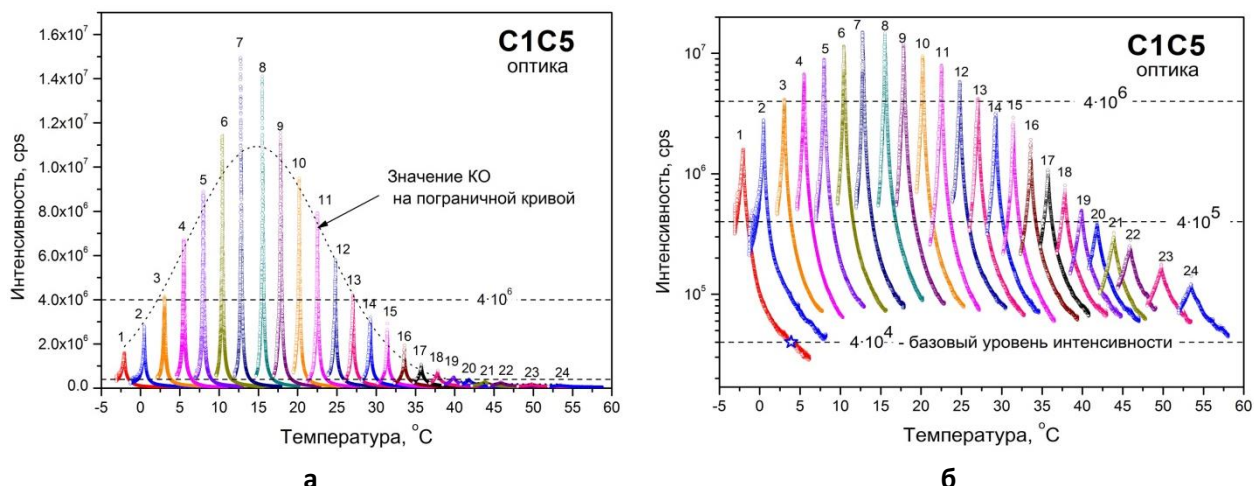


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности светорассеяния на первых 24 пройденных изохорах смеси C1C5: **а** – в линейном, **б** – в логарифмическом масштабах; номера пиков соответствуют номерам изоход в порядке их прохождения (уменьшения плотности смеси)

Значение интенсивности светорассеяния на первой изохоре $i_0 = 4 \cdot 10^4$ cps, измеренное за 5,9 градуса до точки перехода, принято за базовое, соответствующее для данной серии измерений интенсивности светорассеяния вдали от критической точки (см. рис. 4б). При этом уровни $i_1 = 4 \cdot 10^5$ cps и $i_2 = 4 \cdot 10^6$ cps соответствуют значениям интенсивности светорассеяния, на один и два порядка превышающим принятое базовое значение. Значение интенсивности, на порядок превышающее базовое ($4 \cdot 10^5$ cps) принято за границу области критической опалесценции, выступающей также границей предпереходной околоскритической области.

Изломы изоход, представленных на рис. 5, соответствуют переходам смеси в двухфазное состояние. Температурные позиции изломов согласуются с позициями максимумов острых пиков интенсивности светорассеяния, представленных на рис. 4. При этом

точность определения температур переходов по оптическим данным несоизмеримо выше, чем по изломам изоход, особенно в окрестности критической точки, где изоходы сильно изгибаются, а их изломы становятся исчезающе малыми. Точки переходов, приведенные на рис. 5, определены по температурным позициям максимумов острых пиков интенсивности светорассеяния. Изоходы на рис. 5 пронумерованы в порядке их прохождения. Пунктиром показана пограничная кривая смеси, полученная методом интерполяции по указанным точкам. Здесь же приведены точки контура равной интенсивности светорассеяния ($i_1 = 4 \cdot 10^5$ cps), выступающего границей околоскритической области. Значения плотности, температуры и давления в экспериментально определенных точках пограничной кривой смеси и на контурах равной интенсивности, выступающих границами околоскритической и критической областей, приведены в табл. П1 в Приложении.

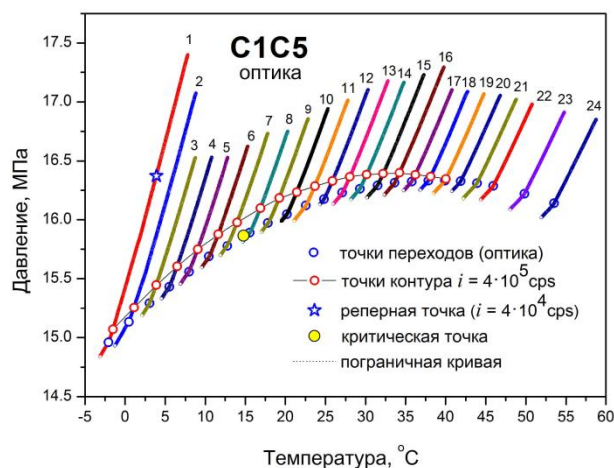


Рис. 5. Температурные зависимости давления на первых 24 пройденных изохорах смеси C1C5 с указанием точек пересечения пограничной кривой и границы околокритической области, определенных оптическим способом

Критическая температура и, соответственно, критическая точка на экспериментально определенной пограничной кривой смеси, определяется по абсолютному максимуму интенсивности критической опалесценции [1]. На рис. 6а приведены пики интенсивности светорассеяния на изохорах № 3–13 с наибольшими значениями интенсивности на пограничной кривой среди всех пройденных изохор. Из данного рисунка следует, что изохоры № 7 и № 8 наиболее близки к действительной критической изохоре смеси. На рис. 6б в увеличенном масштабе приведен

пик интенсивности светорассеяния на изохоре № 7. Видно, что указанный пик явно обладает «тонкой» структурой. А именно, с приближением сверху к пограничной кривой интенсивность светорассеяния на указанной изохоре сначала достигает некоторого максимального (предельного для однофазного состояния на данной изохоре) значения, после чего следует резкий (взрывной) выброс интенсивности, связанный с появлением дополнительного рассеяния на неоднородностях, обусловленных началом перехода смеси в двухфазное состояние.

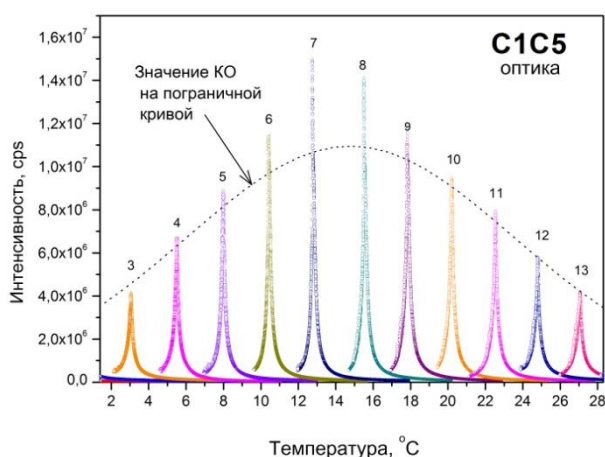


Рис. 6а. Температурные зависимости интенсивности светорассеяния на околокритических изохорах № 3–13

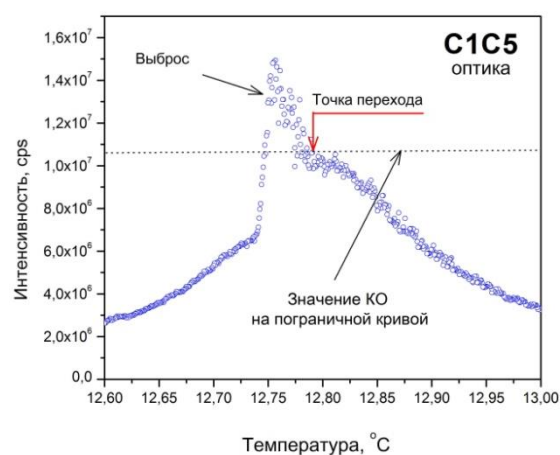


Рис. 6б. Тонкая структура пика интенсивности светорассеяния на изохоре № 7

Момент выброса интенсивности хорошо фиксируется обеими видеокамерами (см. рис. 3). Так, изображение, даваемое боковой камерой (окно 4), представляет собой «туман» или «сияние» всего поля зрения. При этом изображение лазерного луча в образце частично или полностью исчезает. В свою очередь, задняя видеокамера (окно 5) фиксирует практически полное исчезновение проходящего через образец лазерного луча. Указанное «промежуточное» максимальное значение интенсивности светорассеяния со стороны области однофазного состояния принимается авторами за действительное значение

интенсивности критической опалесценции на пограничной кривой смеси.

На рис. 7 приведены значения интенсивности критической опалесценции на пограничной кривой для всех пройденных изохор смеси C1C5. Обработка указанных значений на подходящую колоколообразную (гауссовскую) зависимость дает наиболее вероятное значение критической температуры смеси $14,78 (\pm 0,15) ^\circ\text{C}$, определенное как значение температуры в максимуме указанной («гауссовской») огибающей. Значения интенсивностей, представленные на рис. 7, приведены в табл. П1 в Приложении.

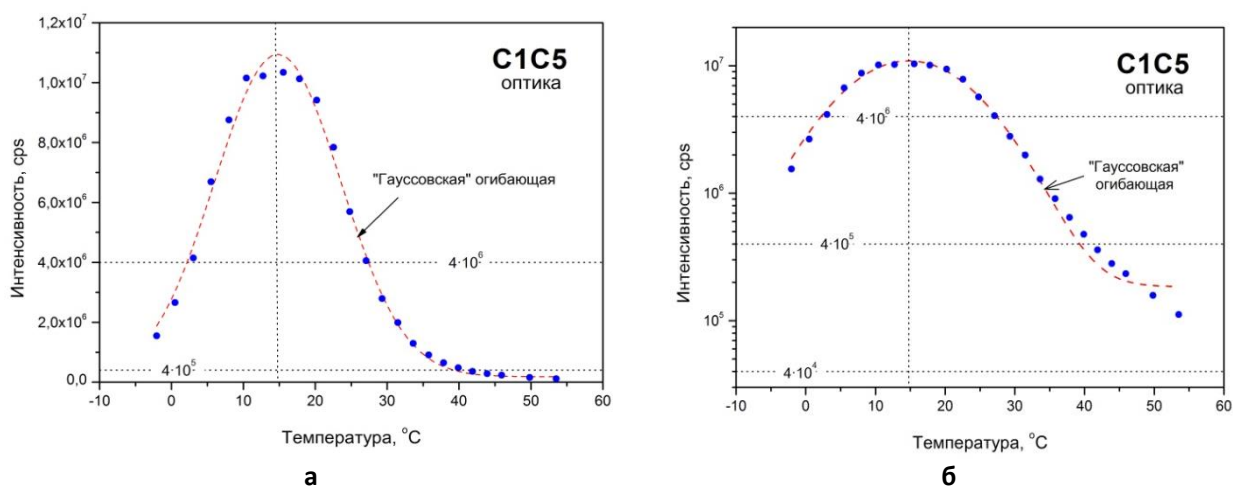


Рис. 7. Значения интенсивности критической опалесценции на пограничной кривой смеси C1C5 для изохор № 2–16: **а** – в линейном, **б** – в логарифмическом масштабах

Заметим, что «гауссовская» огибающая значений интенсивности критической опалесценции на пограничной кривой смеси формируется в широком температурном интервале на двух декадах изменения значений интенсивности (см. рис. 7б), а потому ее параметры, включая позицию максимума, определяющую значение критической температуры, слабо зависят от «регулярной» части – базового значения интенсивности светорассеяния вдали от критической точки. При этом то, что позиция максимума «гауссовской» огибающей

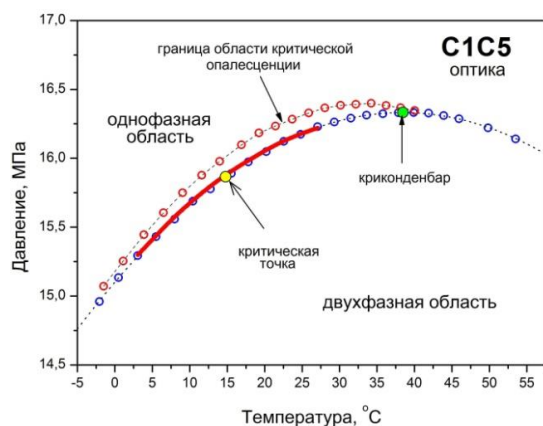
значений интенсивности КО на пограничной кривой близка к позиции абсолютного максимума измеряемой интенсивности светорассеяния (с учетом выбросов) свидетельствует о том, что утверждение флуктуационной теории о выделенности критической точки на пограничной кривой абсолютным максимумом интенсивности критической опалесценции, возможно, остается в силе и с учетом вклада дополнительного (не рэлеевского) рассеяния света, обусловленного началом распада однородного состояния смеси.

Из рис. 7б, так же, как и из рис. 4б, следует, что температурная ширина предпереходной околокритической области вдоль пограничной кривой, в которой интенсивность светорассеяния на порядок и более превышает базовое (регулярное) значение вдали от критической точки, составляет величину около 50 градусов, тогда как температурная ширина «критической» области, где превышение составляет два порядка и более, – величину около 25 градусов, что на два порядка превышает погрешность определенного выше значения критической температуры смеси. В свою очередь, разность давлений в 0,2 МПа на границе околокритической области и на пограничной кривой для околокритических изохор № 7 и № 8 задает характерную ширину предпереходной околокритической области смеси по давлению (см. рис. 5). Наконец, разность давлений в 0,03 МПа на границе критической

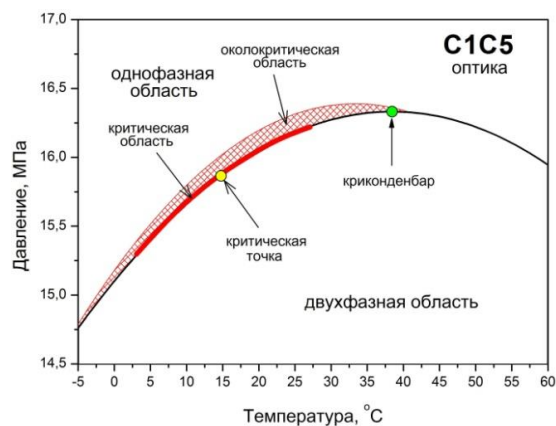
области и пограничной кривой для указанных изохор задает аналогичную величину для критической области (см. табл. П1 в Приложении).

Заметим, что в целях унификации за базовое значение интенсивности светорассеяния вдали от критической точки может приниматься значение интенсивности на критической (или близкой к ней) изохоре за 5–10 градусов до пересечения пограничной кривой.

На рис. 8 представлена фазовая диаграмма смеси C1C5 в переменных температура–давление, построенная по результатам оптических (РrTi) измерений на изохорах № 1–24. На рис. 8а фазовая диаграмма представлена наборами экспериментальных точек для пограничной кривой и границ предпереходных околокритической и критической областей с параметрами, приведенными в табл. П1 в Приложении.



а



б

Рис. 8. Фазовая диаграмма смеси C1C5 в околокритической области:

а – представленная экспериментальными точками (Приложение, табл. П1), **б** – в схематичном виде, после аппроксимации соответствующих наборов экспериментальных точек полиномиальными зависимостями

На рис. 8б та же фазовая диаграмма смеси представлена в схематичном виде после аппроксимации соответствующих наборов экспериментальных точек простейшими (квадратичными) полиномиальными зависимостями. Красным цветом со штриховкой на рис. 8б выделена предпереходная

околокритическая область, определенная как область инструментально фиксируемой критической опалесценции. Сплошным красным цветом показана критическая область, где интенсивность светорассеяния на два порядка и более превышает значение вдали от критической точки.

На практике выделение околокритической и критической областей УВ смеси имеет важное значение для планирования технологических режимов разработки залежей УВ сырья, находящихся в переходной зоне между летучей нефтью и ретроградным газоконденсатом, т.е. при пластовой температуре, близкой к критической. Надежное установление пограничной кривой, критических параметров и границ областей околокритического и критического состояний по температуре и давлению является одним из требований к современным экспериментальным методам изучения околокритического состояния УВ смесей.

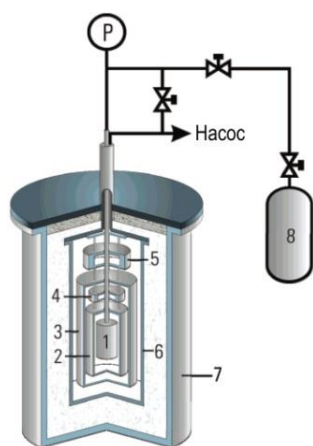
Проведенный (РрTi) анализ касался возможностей оптического способа изучения околокритического состояния УВ смеси C1C5, характерным признаком которого является наличие критической опалесценции и, в частности, острых пиков интенсивности светорассеяния на пограничной кривой. При плотности смеси ρ менее $0,235 \text{ г/см}^3$, интенсивность светорассеяния сильно уменьшается и, в пределах погрешности оптических измерений, пики интенсивности

на пограничной кривой не выделяются. При этом наличие измерителя давления и возможность визуального контроля изменения фазового состояния смеси в ячейке позволяют и далее (при меньших плотностях) фиксировать переход смеси в двухфазное состояние.

Для удобства проведения сравнительной оценки эффективности оптического и калориметрического методов изучения околокритического состояния УВ смеси сразу же переходим к описанию метода, условий проведения и результатов калориметрического изучения фазового поведения смеси C1C5, кратко изложенных в работе [1].

Адиабатический калориметр. Метод термограмм

Калориметрическое изучение фазового поведения смеси C1C5 проводилось на адиабатическом калориметре ИПНГ РАН, схема и внешний вид которого показаны на рис. 9. Конструкция калориметра и методика калориметрических измерений подробно рассмотрены в работе [7].



а



б

Рис. 9. Адиабатический калориметр

а – принципиальная схема конструкции: 1 – экспериментальная ячейка, 2, 3 – медные экраны для предотвращения потерь за счет теплового излучения, 4, 5 – медные кольца для предотвращения утечки тепла через провода и соединительный капилляр, 6 – вакуумная рубашка, 7 – цилиндрический сосуд Дьюара с жидким азотом, 8 – баллон высокого давления с исследуемым образцом

б – процесс заливки жидкого азота в установку

Калориметрические измерения проводились методом термограмм, часто называемым сканирующим режимом, нагреванием смеси из области двухфазного состояния со скоростью 1–1,5 град/час с перемешиванием образца. Достоинством метода является то, что он позволяет получать непрерывные зависимости давления и теплоемкости смеси от температуры, что удобно, в частности, для выделения узких температурных аномалий указанных величин, обусловленных изменением фазового состояния смеси. Измеряемыми величинами, помимо косвенно определяемой плотности исследуемого образца (см. ниже) и непрерывно меняющейся температуры, являлись давление в образце и количество подводимого в калориметрическую ячейку тепла. Температурные производные указанных величин – изохорный температурный коэффициент давления $(\partial P/\partial T)_V$ и изохорная теплоемкость смеси C_V определялись в результате математической обработки полученных данных. Измерение температуры ячейки осуществлялось платиновым термометром сопротивления уровня точности, близкого к эталонному. Рабочие режимы установки обеспечивались многоканальной прецизионной цифровой контрольно-измерительной системой «Аксамит 6».

Следствием сложности внутреннего устройства адиабатического калориметра является то, что калориметрическая ячейка жестко встроена в конструкцию установки. Это делает невозможным прямое определение плотности исследуемого образца простым взвешиванием ячейки с образцом на аналитических весах, как это делается в оптическом методе (см. выше). При объеме калориметрической ячейки около 15 см³, плотность исследуемого образца рассчитывается по разности начальной массы загруженной в калориметр

смеси и суммарной массы смеси, отобранной в приемный пробоотборник при последовательных переводах смеси с пройденной изохоры на изохору с меньшей плотностью.

Результаты калориметрического изучения фазового поведения смеси C1C5

Калориметрические измерения проводились по вышеизложенной методике на последовательности из 27 изохор в интервале плотностей ρ от 0,346 до 0,071 г/см³ и температур T от –20 до 120 °С. Измерения покрыли область фазовой диаграммы смеси, в которую вошел участок пограничной кривой со всеми особыми точками – критической точкой (КТ), криконденбаром (ККБ) и крикондентермом (ККТ) – и прилегающая к нему околоскритическая область, определяемая как область аномалий изохорного температурного коэффициента давления $(\partial P/\partial T)_V$ и изохорной теплоемкости смеси C_V , являющихся температурными производными основных измеряемых термодинамических величин смеси.

На рис. 10 в переменных «температура–давление» представлен весь набор пройденных изохор смеси C1C5. Номера изохор соответствуют последовательности их прохождения (уменьшения плотности смеси). Точки пересечения пограничной кривой определены по позициям изломов изохор (скачков температурного коэффициента давления $(\partial P/\partial T)_V$), а в окрестности крикондентерма, где изломы изохор на пограничной кривой становятся исчезающе малыми, – по скачкам изохорной теплоемкости C_V [7]. Значения плотности, температуры и давления в определенных калориметрическим способом точках пограничной кривой смеси C1C5 приведены в табл. П2 в Приложении.

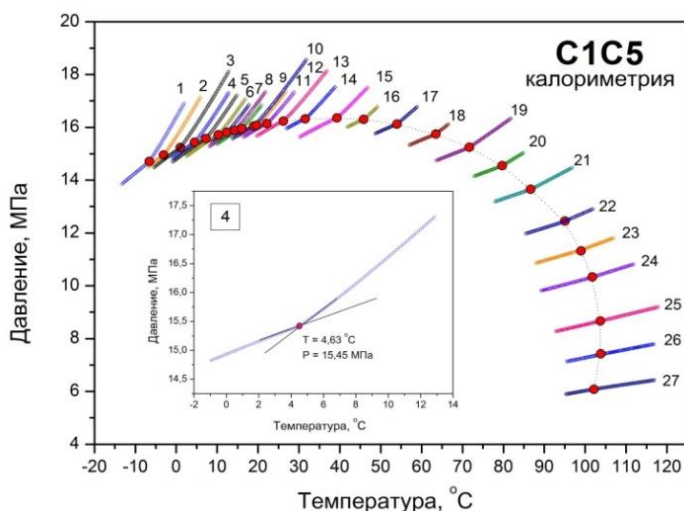


Рис. 10. Температурные зависимости давления на пройденных изохорах и пограничная кривая смеси C1C5 в переменных температура–давление по результатам калориметрических измерений

На температурных зависимостях производной $(\partial P/\partial T)_V$ и теплоемкости C_V смеси C1C5 в окрестности точек перехода из двухфазного в однофазное состояние явно выделяются участки аномалий указанных величин со стороны как однофазной, так и двухфазной областей (рис. 11). Хотя аномалии со стороны однофазной (высокотемпературной) области выглядят более яркими, их явное выделение более проблематично, поскольку в окрестности точек переходов, в отличие от аномалий со стороны двухфазной области, их трудно отделить от размытых

скачков соответствующих величин. Известно, что в окрестности критической точки аномалии производной $(\partial P/\partial T)_V$ и теплоемкости C_V линейно связаны [8]. Это означает, что для выделения области аномалий, т.е. области околоскритического состояния смеси, достаточно ограничиться нахождением области аномалий одной из указанных величин, наиболее хорошо определенной. Из сравнения аномалий на рис. 11а и рис. 11б очевидно, что в данном случае такой величиной является производная $(\partial P/\partial T)_V$ со стороны области двухфазного состояния.

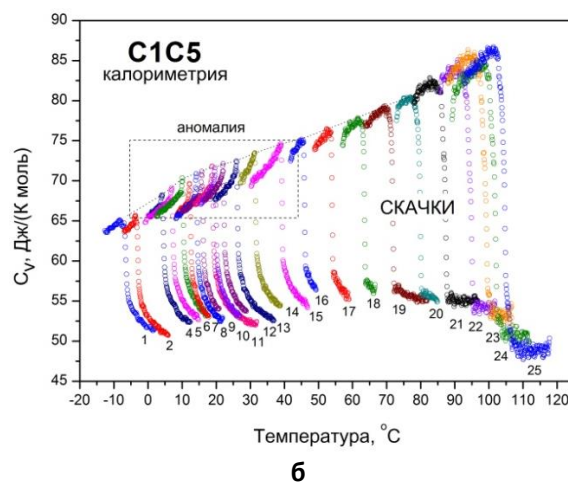
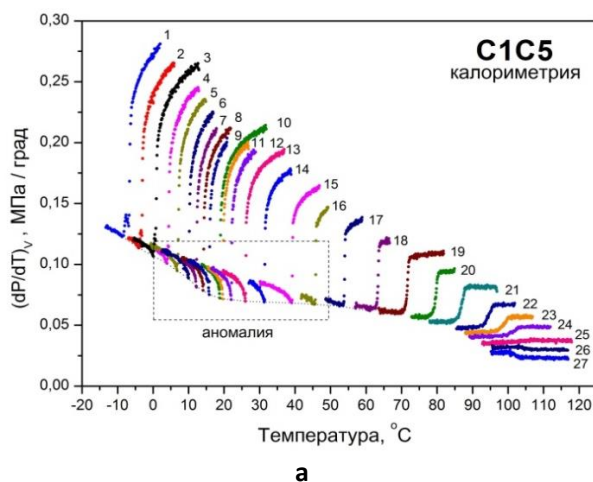


Рис. 11. Температурные зависимости смеси C1C5 для всех пройденных изохор: а – изохорного температурного коэффициента давления $(\partial P/\partial T)_V$, б – изохорной теплоемкости C_V (б); на графиках выделены участки аномалий указанных величин со стороны области двухфазного состояния

С учетом сказанного, положение критической точки на пограничной кривой смеси естественно определять по максимуму абсолютного значения аномалии производной $(\partial P/\partial T)_V$. Заметим, однако, что строгое выделение аномалий производных $(\partial P/\partial T)_V$ в околкритической области предполагает также нахождение соответствующих «регулярных» частей указанных величин (разных для разных изохор), что возможно лишь по результатам обработки данных калориметрических измерений на больших температурных интервалах. Последнее является трудоемкой и вряд ли оправданной задачей, требующей в любом случае привлечения модели околкритического поведения смеси, подобно тому, как это сделано в работе [9]. Для грубой количественной оценки отсчет величин аномалий производной $(\partial P/\partial T)_V$ на пограничной кривой можно вести относительно верхней огибающей семейства кривых $(\partial P/\partial T)_V$ со стороны области двухфазного состояния (рис. 12).

На рис. 13 приведены абсолютные значения величин аномалий температурного коэффициента давления на пограничной кривой со стороны области двухфазного

состояния, $|\Delta(\partial P/\partial T)_V|$, определенные, как описано выше. Аппроксимация указанных значений стандартной колоколообразной (гауссовской) зависимостью дает наиболее вероятное значение критической температуры смеси 19,7 °С, определяемое как значение в максимуме указанной аппроксимационной зависимости. Заметим, что поскольку величины аномалий производной $(\partial P/\partial T)_V$ в любом случае не превышают 25% от значений последних на пограничной кривой (против двух порядков величин аномалий критической опалесценции в оптике, см. выше), эта оценка чрезвычайно чувствительна к выбору «регулярной» части температурной зависимости производной $(\partial P/\partial T)_V$ и к виду аппроксимирующей функции. Как следствие, это не позволяет считать полученное значение критической температуры заметно отличным от значения 16,95 °С, полученного авторами, при тех же экспериментальных данных [1], когда использовался другой вид (cusp) аппроксимирующей функции. Разницу в 3 °С можно принять в качестве оценки точности определения критической температуры смеси изложенным калориметрическим способом.

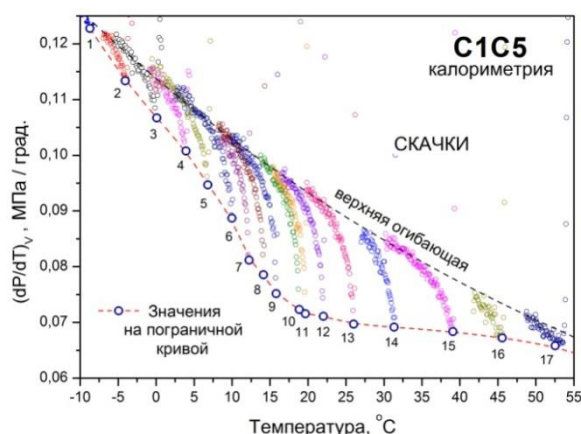


Рис. 12. Участок аномалий производной $(\partial P/\partial T)_V$ вблизи пограничной кривой со стороны области двухфазного состояния

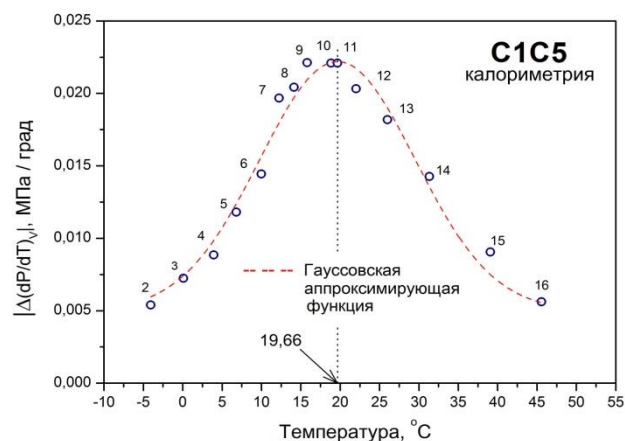


Рис. 13. Абсолютные значения аномалий производной $(\partial P/\partial T)_V$ на пограничной кривой, отсчитанные относительно верхней огибающей семейства кривых $(\partial P/\partial T)_V$ со стороны области двухфазного состояния

Из рис. 11–13 также следует, что температурная ширина области аномалий значений производной $(\partial P/\partial T)_V$ (и теплоемкости C_V) вдоль пограничной кривой составляет 50–60 °С, что согласуется с характерной температурной шириной предпереходной околокритической области, определенной оптическим (PrTi) методом. В свою очередь, из рис. 12 следует, что характерная ширина области аномалий значений производной $(\partial P/\partial T)_V$ (и теплоемкости C_V) по давлению вблизи критической точки не превышает 0,3–0,5 МПа, что также согласуется с результатами оптических (PrTi) измерений.

Таким образом, надежное выделение области околокритического состояния и нахождение критических параметров даже простейшей модельной (бинарной) УВ смеси калориметрическим способом оказывается весьма проблематичным по причине чрезвычайной слабости соответствующих аномалий (сравним рис. 4 и рис. 11) и необходимости привлечения для их выделения неуниверсальных «регулярных» частей, подлежащих отдельному определению. В оптическом методе, где аномалия критической опалесценции может превышать значение «регулярной» части (значения интенсивности вдали от критической точки) на два порядка и более, указанные задачи легко решаются совместно с нахождением пограничной кривой.

**Оптические (PrTi) измерения вне области критической опалесценции.
Сравнение результатов оптических и калориметрических измерений**

Измерение давления и видеоконтроль изменения фазового состояния смеси в ячейке позволяют при оптических (PrTi) измерениях проводить фиксацию перехода смеси в двухфазное состояние и вне

околокритической области, правда, с гораздо меньшей точностью. С удалением от критической точки, происходящем с уменьшением плотности исследуемой смеси, после исчезновения острых (лямбда-образных) пиков интенсивности светорассеяния на пограничной кривой оптические (PrTi) измерения были продолжены без измерения интенсивности светорассеяния. При этом точки пересечения пограничной кривой на изохорах № 25–37 определялись как в калориметрии – по изломам изохор, а на изохорах № 38–50, пересекающих пограничную кривую вблизи криконтентерма, – визуально, по кратковременному увеличению резкости изображения проходящего через образец лазерного луча за счет спонтанного рождения в его объеме мельчайших (не видимых глазом) капель конденсата. Соответствующие параметры точек пограничной кривой смеси C1C5 вне околокритической области приведены в табл. ПЗ в Приложении.

На рис. 14а приведены пограничные кривые смеси C1C5 в переменных температура–давление, построенные по результатам оптических (PrTi) и калориметрических измерений. Здесь же, для сравнения, приведены пограничные кривые смеси, полученные по результатам математического моделирования в пакетах REFPROP 9.1 и PVTsim (PR78). Наблюдается практически полное совпадение пограничных кривых смеси, полученных разными экспериментальными методами: оптическим – охлаждением смеси из области однофазного состояния со скоростью 3 град/час без перемешивания образца – и калориметрическим – нагреванием смеси из области двухфазного состояния со скоростью 1–1,5 град/час с перемешиванием.

Отмечаемое небольшое расхождение экспериментально определенных пограничных кривых смеси в окрестности критондентерма связано, возможно, с температурным гистерезисом (переохлаждением) при переходах из однофазного в двухфазное состояние вдали от критической точки без перемешивания образца, как это имеет место при оптических измерениях. Хотя определенные разными экспериментальными способами критические точки смеси несколько различаются, они лежат на одной пограничной кривой, что свидетельствует о достаточно высокой погрешности определения, как минимум, одной из них. Кроме того, необходимо учитывать возможное небольшое различие в составах смеси C1C5, исследованной оптическим и калориметрическим способами в разное время.

Наконец, на рис. 14б приведены пограничные кривые смеси C1C5 в переменных температура–плотность, построенные по результатам оптических (PrTi) и калориметрических [1] измерений с указанием экспериментально определенных особых точек (определение плотности смеси при оптических измерениях было ограничено изохорами № 1–29). Вновь, как и в переменных температура–давление, наблюдается практически полное совпадение пограничных кривых, определенных разными экспериментальными способами. Нарастающее с увеличением числа измерений отставание по плотности калориметрических данных от оптических, может быть связано с систематической потерей малых объемов образца при сложной процедуре косвенного определения плотности исследуемой смеси при калориметрических измерениях.

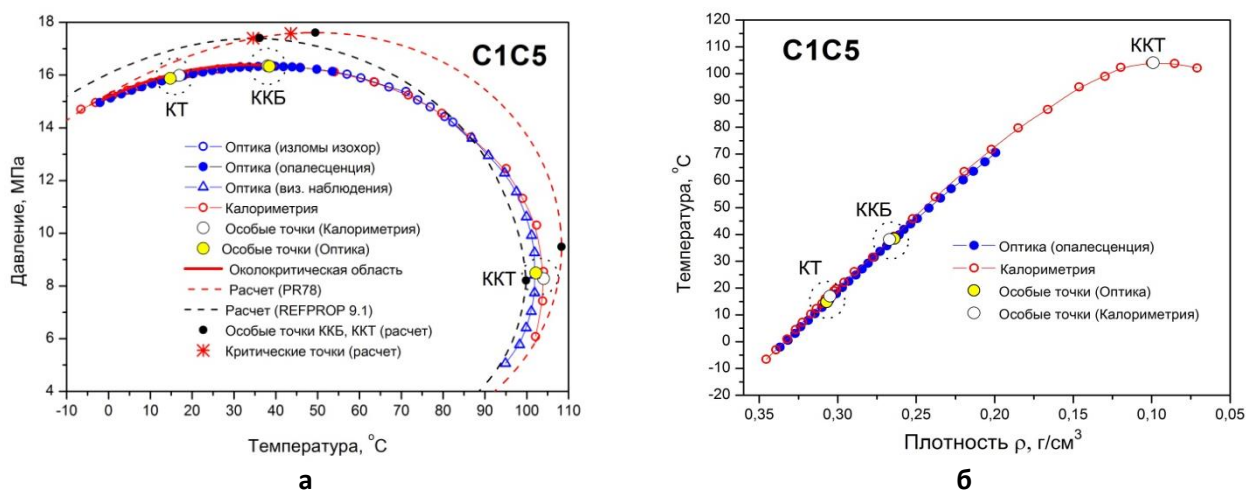


Рис. 14. Пограничные кривые смеси C1C5 построенные по результатам оптических (PrTi) и калориметрических измерений:

а – в переменных температура–давление, **б** – температура–плотность

Сравнение оптических и калориметрических данных показывает, особенно в свете яркой аномалии критической опалесценции в окрестности критической точки смеси, что

оптический метод обеспечивает более высокую точность выделения области околокритического состояния, нахождения в ней пограничной кривой и определения положения критической точки.

Показательным является то, что калориметрический метод не в состоянии выделить предпереходную критическую область, определяемую оптическим методом как область, где интенсивность светорассеяния на два порядка и более превышает значение вдали от критической точки. Вместе с тем, ограниченность обсуждаемого оптического (P_rT_i) метода предпереходной околоскритической областью означает, что адиабатическая калориметрия как метод изучения фазового поведения УВ смесей, по-прежнему остается незаменимой при построении их фазовых диаграмм в широкой области изменения термобарических параметров, особенно, в области низких температур.

Сравнение полученных результатов с литературными данными и результатами математического моделирования

Простота состава, доступность компонентов, возможность быстрого приготовления и наличие на фазовой диаграмме смеси всех трех особых точек пограничной кривой при умеренных

значениях термобарических параметров (0–100 °С, 5–20 МПа), делают смесь C1C5 примером простейшей «эталонной» газоконденсатной системы, пригодной как для тестирования различных экспериментальных установок и методик соответствующих термодинамических измерений, так и для теоретического анализа особенностей фазового поведения бинарных УВ смесей в окрестности особых точек пограничной кривой и математического моделирования. В то же время, сравнение полученных авторами значений параметров особых точек пограничной кривой смеси C1C5 с имеющимися литературными данными [6, 10] и значениями, рассчитываемыми современными средствами математического моделирования, выявили их явное несоответствие друг другу. Наблюдается чрезвычайно большое различие в значениях параметров как критической точки, так и критической кривой, недопустимое для столь простой (простейшей) бинарной УВ смеси (табл. 1). В частности, значения критической температуры смеси различаются более чем на 20 градусов.

Таблица 1

Параметры особых точек пограничной кривой смеси C1C5, определенные оптическим (P_rT_i), калориметрическим [1] и PVT [6, 10] методами вместе со значениями, рассчитываемыми средствами математического моделирования

Параметры	Методы и способы определения параметров особых точек					
	Оптика (P_rT_i)	Калориметрия	По B. Sage, 1942	По B. Sage, 1970*	REFPROP 9.1	PVTsim (PR78)
$T_{КТ}$, °С	14,78	16,95	41,11	38,55	43,59	34,59
$P_{КТ}$, МПа	15,87	15,99	16,86	16,82	17,58	17,40
$\rho_{КТ}$, г/см ³	0,307	0,305	0,265	0,265	0,272	0,280
$T_{ККБ}$, °С	38,46	38,08	–	21,55	49,47	36,12
$P_{ККБ}$, МПа	16,33	16,35	–	16,92	17,61	17,41
$P_{ККБ}$, МПа	0,264	0,267	–	–	0,262	–
$T_{ККТ}$, °С	102,19	104,04	98,83	98,35	108,30	99,83
$P_{ККТ}$, МПа	8,49	8,28	7,94	7,90	9,49	8,209
$P_{ККТ}$, МПа	–	0,099	0,081	–	0,094	–

*Пересмотренные данные работы [6]

На основе анализа имеющегося литературного материала авторам представляется, что в работе [6] за параметры критической точки смеси C1C5 были ошибочно приняты параметры криконденбара, которые в указанной работе не конкретизировались. На это указывает удивительное совпадение, с точностью до наоборот, значений критических параметров и параметров криконденбара, определенных оптическим (PrTi) и калориметрическим [1] способами с одной стороны, и заявленными Б. Сейджем и др. [6] – с другой (см. табл. 1). В более поздней работе В. Берри и Б. Сейджа [10], где пересматривались результаты, полученные ранее в работе [6], заявленная температура криконденбара оказалась на 20 °С ниже критической, что вообще меняет тип фазовой диаграммы смеси с первого на второй (по Куенену), и противоречит не только экспериментальным данным авторов, но и результатам математического моделирования (см. табл. 1). Все это тем более удивительно, поскольку параметры криконденбарта, как экспериментально определенные авторами,

так и заявленные Б. Сейджем и др. [6], а также полученные средствами математического моделирования, во всех случаях оказались близкими (см. табл. 1). Все это ставит под вопрос не только результаты Б. Сейджа и др. [6] по критическим параметрам системы метан–н-пентан, но и надежность результатов математического моделирования ее фазового поведения.

В указанной ситуации естественным представляется проверить соответствие найденных авторами статьи критических параметров смеси C1C5 критическому локусу системы метан–н-пентан, аккумулирующему результаты большого числа экспериментальных исследований, проведенных разными авторами, разными методами, на разных установках и при разных пропорциях компонентов.

На рис. 15 представлен критический локус бинарной системы метан–н-пентан в переменных температура–давление, построенный по результатам PVT [6, 11–13], калориметрических [9] и проведенных авторами оптических (PrTi) измерений.

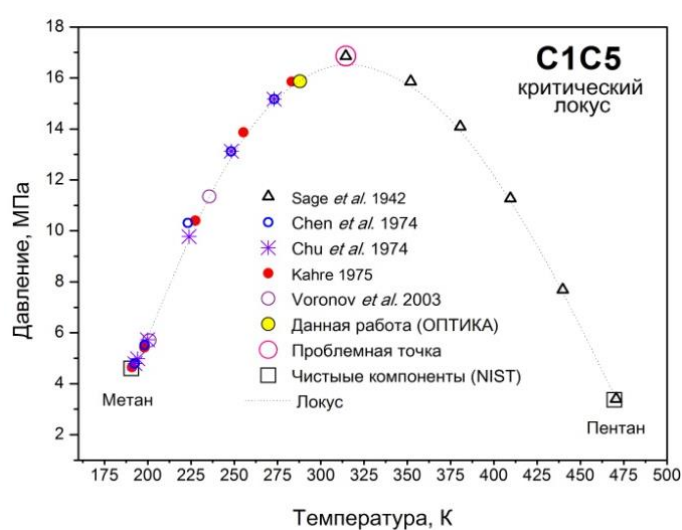


Рис. 15. Критический локус бинарной системы метан–н-пентан в переменных температура–давление, включающий все имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные

Критические параметры чистых компонентов (метана и н-пентана), на которые опирается locus, взяты из базы данных Национального института стандартов США (NIST) [14]. Большим кружком обведена точка с критическими параметрами, заявленными Б. Сейджем и др. [6] для смеси C1C5. Согласно рисунку, указанная точка представляется как точка с максимальным значением давления на критическом locus. Однако если это так, она же должна быть одновременно и критическим баром смеси C1C5, что явно противоречит результатам более поздней работы В. Берри и Б. Сейджа [10].

Все это означает, что данные Б. Сейджа и др. [6] по смеси C1C5, считающиеся классическими, должны быть перепроверены. Корректные данные по критическим параметрам бинарной смеси метан–н-пентан важны по причине того, что они используются при настройке параметров математических моделей фазового поведения многокомпонентных УВ смесей [15].

Заключение

Таким образом, оптический (РрTi) метод показал себя чрезвычайно эффективным при анализе околокритического состояния УВ смеси. Это обеспечивается прямым наблюдением наиболее яркой флуктуационной аномалии – критической опалесценции, что делает метод чрезвычайно чувствительным к изменению фазового состояния исследуемого флюида в окрестности критической точки. Метод идеален для идентификации и выделения области предпереходного околокритического состояния, построения в ней пограничной кривой и качественной оценки значений критических параметров смеси. Метод может быть доработан до инструментального отслеживания появления мениска на середине высоты оптической ячейки, что в совокупности с наблюдением критической опалесценции является на сегодняшний день самым надежным способом определения критических параметров жидких смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 20-08-01188 А.

Литература

1. Воронов В.П., Кияченко Ю.Ф., Поднек В.Э. и др. Оптический метод изучения фазового поведения околокритических углеводородных флюидов // Вести газовой науки. 2018. № 5(37). С. 201–211. <http://vesti-gas.ru/sites/default/files/attachments/vgn-5-37-2018-201-211.pdf>
2. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
3. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Высшая школа, 1965. 512 с.
4. Giglio M., Vendramini A. Light scattering from a binary mixture near the vapor–liquid critical line // Optics Communications. 1973. Vol. 9, No. 1. P. 80–83. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(73\)90340-4](https://doi.org/10.1016/0030-4018(73)90340-4)
5. Кияченко Ю.Ф., Поднек В.Э. Простая оптическая ячейка высокого давления для экспериментального изучения околокритического фазового поведения модельных и природных углеводородных смесей // Актуальные проблемы нефти и газа. 2017. Вып. 3(18). С. 15. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2017-18.art15>

6. *Sage B.H., Reamer H.H., Olds R.H., Lacey W.N.* Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the methane–n-pentane system // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1942. Vol. 34. P. 1108–1117. <https://doi.org/10.1021/ie50393a021>
7. *Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Safonov S.S.* Thermodynamic properties of methane hydrate in quartz powder // *Journal of Physical Chemistry B*. 2007. Vol. 111, No. 39. P. 11486–11496. <https://doi.org/10.1021/jp0724368>
8. *Воронов В.П., Городецкий Е.Е., Куликов В.Д., Григорьев Б.А.* Скачки различных термодинамических производных на границе двухфазной области // *Вести газовой науки*. 2012. № 3(11). С. 6–19. <http://vesti-gas.ru/sites/default/files/attachments/006-019-sbornik-plasty-v53.pdf>
9. *Voronov V.P., Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Muratov A.R., Nagaev V.B.* Phase behavior of methane–pentane mixture in bulk and in porous media // *Transport in Porous Media*. 2003. Vol. 52. P. 123–140. <https://doi.org/10.1023/A:1023572003514>
10. *Berry V.M., Sage B.H.* Phase behavior in binary and multicomponent systems at elevated pressures: n-pentane and methane–n-pentane // *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.)*. 1970. Vol. 32. 73 p. <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/NSRDS/nbsnsrds32.pdf>
11. *Chen R.J.J., Chapplear P.S., Kobayashi R.J.* Dew-point loci for methane–n-pentane binary system // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1974. Vol. 19, No. 1. P. 58–61. <https://doi.org/10.1021/je60060a010>
12. *Kahre L.C.* Low-temperature K data for methane–n-pentane // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1975. Vol. 20, No. 4. P. 363–367. <https://doi.org/10.1021/je60067a027>
13. *Chu T-C., Chen R.J.J., Chapplear P.S., Kobayashi R.* Vapor–liquid equilibrium of methane–n-pentane system at low temperatures and high pressures // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1976. Vol. 21, No. 1. P. 41–44. <https://doi.org/10.1021/je60068a012>
14. Thermophysical properties of fluid systems // National Institute of Standards and Technology, U.S.: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
15. *Брусиловский А.И.* Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль, 2002. 575 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Значения плотности, температуры, давления и интенсивности критической опалесценции на пограничной кривой и на контурах равной интенсивности, выступающих границами околкритической и критической областей, смеси C1C5 по результатам оптических измерений в околкритической области

№ изо-хоры	Параметры точек пограничной кривой в околкритической области (ОПТИКА)			Интенсивность критической опалесценции на пограничной кривой i , в ед. 10^6 cps	Параметры границы околкритической области (контур $i = 4 \cdot 10^5$ cps)		Параметры границы критической области (контур $i = 4 \cdot 10^6$ cps)	
	ρ , г/см ³	T, °C	P, МПа		T, °C	P, МПа	T, °C	P, МПа
1	0,337	-2,06	14,96	1,55	-1,51	15,07	—	—
2	0,332	0,48	15,13	2,65	1,11	15,25	—	—
3	0,327	3,06	15,29	4,15	3,89	15,45	3,06	15,30
4	0,324	5,51	15,43	6,69	6,49	15,60	5,57	15,44
5	0,319	7,98	15,56	8,75	9,06	15,75	8,08	15,58
6	0,315	10,43	15,69	10,15	11,61	15,88	10,60	15,70
7	0,310	12,75	15,78	10,22	14,00	15,98	12,97	15,81
8	0,305	15,56	15,89	10,34	16,90	16,10	15,73	15,92
9	0,301	17,83	15,97	10,13	19,24	16,18	18,03	15,99
10	0,297	20,20	16,05	9,42	21,44	16,23	20,34	16,07
11	0,293	22,54	16,12	7,84	23,69	16,28	22,64	16,13
12	0,288	24,81	16,17	5,69	25,89	16,33	24,85	16,18
13	0,285	27,08	16,23	4,05	28,04	16,37	27,07	16,22
14	0,281	29,29	16,26	2,79	30,14	16,38	—	—
15	0,277	31,50	16,29	1,99	32,18	16,39	—	—
16	0,273	33,62	16,31	1,29	34,24	16,40	—	—
17	0,269	35,79	16,32	0,91	36,23	16,38	—	—
18	0,265	37,85	16,33	0,65	38,14	16,37	—	—
19	0,261	39,91	16,33	0,48	40,02	16,35	—	—
20	0,258	41,89	16,33	0,36	—	—	—	—
21	0,254	43,91	16,31	0,28	—	—	—	—
22	0,249	45,94	16,29	0,23	—	—	—	—
23	0,242	49,83	16,22	0,16	—	—	—	—
24	0,235	53,53	16,14	0,11	—	—	—	—

Таблица П2

**Значения плотности, температуры и давления в точках пограничной кривой смеси C1C5
по результатам калориметрических измерений**

№ изохоры	ρ , г/см ³	T, °C	P, МПа
1	0,346	-6,57	14,71
2	0,339	-3,06	14,96
3	0,332	1,05	15,23
4	0,327	4,53	15,43
5	0,323	7,24	15,57
6	0,317	10,27	15,71
7	0,314	12,36	15,81
8	0,310	14,30	15,88
9	0,308	16,06	15,95
10	0,302	18,99	16,05
11	0,301	19,70	16,07
12	0,296	22,17	16,14
13	0,289	26,18	16,23
14	0,278	31,52	16,32
15	0,264	39,30	16,35
16	0,252	45,85	16,30
17	0,238	53,99	16,12
18	0,219	63,47	15,75
19	0,202	71,72	15,24
20	0,185	79,73	14,55
21	0,166	86,65	13,65
22	0,146	95,08	12,45
23	0,130	98,99	11,32
24	0,120	101,80	10,33
25	0,101	103,70	8,66
26	0,085	103,82	7,43
27	0,071	102,12	6,08

Таблица ПЗ

**Значения плотности, температуры и давления в точках пограничной кривой смеси C1C5
по результатам оптических измерений вне окологкритической области**

№ изохоры	ρ , г/см ³	T, °C	P, МПа	Метод определения
25	0,228	57,04	16,03	Излом изохоры
26	0,220	60,35	15,90	Излом изохоры
27	0,214	63,60	15,73	Излом изохоры
28	0,206	67,06	15,54	Излом изохоры
29	0,199	70,50	–	Излом изохоры
30	–	71,15	15,37	Излом изохоры
31	–	–	–	Излом изохоры
32	–	73,93	15,05	Излом изохоры
33	–	76,54	–	Излом изохоры
34	–	–	–	Излом изохоры
35	–	76,94	14,79	Излом изохоры
36	–	80,37	14,43	Излом изохоры
37	–	82,32	14,22	Излом изохоры
38	–	86,95	13,60	визуально
39	–	90,86	12,94	визуально
40	–	94,71	12,28	визуально
41	–	97,53	11,58	визуально
42	–	99,92	10,62	визуально
43	–	101,17	9,92	визуально
44	–	101,86	9,27	визуально
45	–	101,91	8,41	визуально
46	–	101,90	7,73	визуально
47	–	101,10	7,04	визуально
48	–	99,89	6,41	визуально
49	–	98,30	5,77	визуально
50	–	94,93	5,06	визуально

Comparative analysis of the efficiency of optical and calorimetric methods for studying the near-critical state of hydrocarbon mixtures

V.E. Podnek^{1*}, V.P. Voronov¹, Yu.F. Kiyachenko¹, A.S. Sirota²

1 – Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow

2 – Gazprom PJSC, Moscow

E-mail: *podnek77@gmail.com

Abstract. By the example of a binary hydrocarbon methane–pentane mixture simulating the simplest gas-condensate system, it is shown that the optical method for studying the near-critical state of hydrocarbon fluid, using the measurement of the intensity of critical opalescence in the vicinity of the liquid–gas critical point, gives more accurate and reliable results for the dew–bubble curve and values of critical parameters of the fluid than classical adiabatic calorimetry, which uses the thermogram method to record the change in the phase state of the fluid in the near-critical region.

Keywords: hydrocarbon mixtures, phase behavior, dew–bubble curve, critical point, near-critical state, critical opalescence, Rayleigh light scattering, adiabatic calorimetry, critical parameters.

Citation: Podnek V.E., Voronov V.P., Kiyachenko Yu.F., Sirota A.S. Comparative analysis of the efficiency of optical and calorimetric methods for studying the near-critical state of hydrocarbon mixtures // Actual Problems of Oil and Gas. 2020. Iss. 4(31). P. 37–61. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-31.art4> (In Russ.).

References

1. Voronov V.P., Kiyachenko Yu.F., Podnek V.E. et al. An optical method for studying phase behavior of the near-critical hydrocarbon fluids // *Vesti Gazovoy Nauki*. 2018. No. 5(37). P. 201–211. <http://vesti-gas.ru/sites/default/files/attachments/vgn-5-37-2018-201-211.pdf> (In Russ.).
2. Anisimov M.A. Critical phenomena in liquids and liquid crystals. Philadelphia: Gordon and Breach Science Publishers, 1991. 416 p.
3. Fabelinskii I.L. Molecular scattering of light. New York: Plenum Press, 1965. 622 p.
4. Giglio M., Vendramini A. Light scattering from a binary mixture near the vapor–liquid critical line // *Optics Communications*. 1973. Vol. 9, No. 1. P. 80–83. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(73\)90340-4](https://doi.org/10.1016/0030-4018(73)90340-4)
5. Kiyachenko Yu.F., Podnek V.E. Simple high-pressure optical cell for experimental investigation of near-critical hydrocarbon mixtures // *Actual Problems of Oil and Gas*. 2017. Iss. 3(18). P. 15. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2017-18.art15> (In Russ.).
6. Sage B.H., Reamer H.H., Olds R.H., Lacey W.N. Phase equilibria in hydrocarbon systems. Volumetric and phase behavior of the methane–n-pentane system // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1942. Vol. 34. P. 1108–1117. <https://doi.org/10.1021/ie50393a021>
7. Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Safonov S.S. Thermodynamic properties of methane hydrate in quartz powder // *Journal of Physical Chemistry B*. 2007. Vol. 111, No. 39. P. 11486–11496. <https://doi.org/10.1021/jp0724368>

8. Voronov V.P., Gorodetskiy Ye.Ye., Kulikov, Grigoryev B.A. Jumps in various thermodynamic derivatives at the two-phase region boundary // *Vesti Gazovoy Nauki*. 2012. No. 3(11) P. 6–19. <http://vesti-gas.ru/sites/default/files/attachments/006-019-sbornik-plasty-v53.pdf> (In Russ.).
9. Voronov V.P., Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Muratov A.R., Nagaev V.B. Phase behavior of methane–pentane mixture in bulk and in porous media // *Transport in Porous Media*. 2003. Vol. 52. P. 123–140. <https://doi.org/10.1023/A:1023572003514>
10. Berry V.M., Sage B.H. Phase behavior in binary and multicomponent systems at elevated pressures: n-pentane and methane–n-pentane // *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.)*. 1970. Vol. 32. 73 p. <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/NSRDS/nbsnsrds32.pdf>
11. Chen R.J.J., Chapplear P.S., Kobayashi R.J. Dew-point loci for methane–n-pentane binary system // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1974. Vol. 19, No. 1. P. 58–61. <https://doi.org/10.1021/je60060a010>
12. Kahre L.C. Low-temperature K data for methane–n-pentane // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1975. Vol. 20, No. 4. P. 363–367. <https://doi.org/10.1021/je60067a027>
13. Chu T-C., Chen R.J.J., Chapplear P.S., Kobayashi R. Vapor–liquid equilibrium of methane–n-pentane system at low temperatures and high pressures // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1976. Vol. 21, No. 1. P. 41–44. <https://doi.org/10.1021/je60068a012>
14. Thermophysical properties of fluid systems // National Institute of Standards and Technology, U.S.: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
15. Brusilovsky A.I. Hydrocarbon fluids phase behavior applied to oil and gas reservoirs. Moscow: Graal, 2002. 575 p. (In Russ.).