

УДК 536(075.8)

Д.В. Люгай, М.Е. Зайцев, В.А. Истомин

## Спинодаль углеводородных смесей

**Ключевые слова:**  
уравнения  
состояния,  
метастабильная  
область,  
детерминант  
термодинамической  
устойчивости,  
спинодаль,  
смеси  
углеводородных  
газов,  
газодинамическая  
сепарация  
природного газа.

**Keywords:**  
equation of state,  
metastable area,  
determinant  
of thermodynamic  
stability,  
spinodal,  
hydrocarbon gas  
mixtures,  
gas-dynamic  
separation  
of natural gas.

При подготовке газа на газоконденсатных месторождениях используются процессы низкотемпературной сепарации (НТС). Для обеспечения качества подготовки товарного газа и глубокого извлечения газового конденсата необходимы температуры на уровне минус 30 – минус 40 °С и ниже. В промышленных условиях для получения таких температур используют холодопроизводящие процессы, основанные на расширении газа. Речь идет о технологиях низкотемпературной сепарации с использованием дроссельных, эжекторных, турбодетандерных и газодинамических (в том числе сверхзвуковых) устройств.

В дроссельных и эжекторных устройствах используется эффект Джоуля–Томсона (снижение температуры газа при изоэнтальпийном расширении). Применение эжекторов позволяет не только достичь низких температур, но и утилизировать низконапорный газ выветривания нестабильного конденсата. Термодинамически более эффективно расширение газа в турбодетандерах, где процесс близок к изоэнтропному. Однако применение турбодетандеров ограничено жесткими требованиями по содержанию жидкости во входном потоке, необходимостью высококвалифицированного обслуживания и меньшей эксплуатационной надежностью. Что касается газодинамических сепараторов, то при одном и том же перепаде давления в этих устройствах можно получить несколько более низкие статические температуры газа [1]. В настоящее время технология подготовки газа на основе сверхзвуковой сепарации является одним из инновационных направлений в газовой промышленности.

В упомянутых газодинамических устройствах имеют место резкое расширение и охлаждение газа при малом времени пребывания смеси в аппарате ( $\sim 10^{-3}$  с) [2]. В таких условиях тяжелые углеводороды могут не успевать сконденсироваться из газовой фазы при переходе через линию фазового равновесия, т.е. система может оставаться в метастабильном состоянии.

Для адекватного моделирования газодинамических устройств необходимо развитие расчетных методов, учитывающих неравновесность протекающих процессов. Процесс конденсации традиционно рассматривают, используя соотношения теории нуклеации. Такой подход довольно сложен и трудоемок для прикладных расчетов газодинамических аппаратов. Кроме того, кинетические модели требуют калибровки по экспериментальным данным. В связи с этим в качестве первого шага представляет интерес чисто термодинамический подход: определение границы термодинамической устойчивости (спинодали) однокомпонентных газов и газовых смесей, а также характера изменения термодинамической стабильности системы при заходе в метастабильную область. Здесь необходимо использовать уравнения состояния флюидальных систем, которые адекватно описывают не только фазовую диаграмму, но и метастабильную область. Расчеты термодинамической устойчивости и спинодалей углеводородных систем, насколько известно авторам, еще не проводились.

( $P/T$ )-диаграмму природной газовой смеси можно разделить на три области – стабильную, метастабильную и лабильную. Стабильная область газофазного существования смеси устойчива к флуктуациям параметров системы. Метастабильная (т.е. область, где термодинамически уже возможна конденсация тяжелых компонентов из газа) остается устойчивой относительно малых вариаций термодинамических параметров. Лабильная область – это область термодинамической неустойчивости системы. Линия, ограничивающая метастабильную и лабильную области, называется *спинодалью*. При попадании в лабильную область система претерпевает «спинодальный распад».

В работе [3] показано, что для однокомпонентной системы условие термодинамической устойчивости вещества (в рассматриваемом в статье случае – газовой фазы) выражается в следующем виде:

$$\delta U = 0;$$

$$\delta^2 U = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \delta V^2 > 0,$$

где  $U$  – внутренняя энергия системы;  $S$  – энтропия;  $V$  – молярный объем.

Граница термодинамической устойчивости будет определяться равенством нулю второй производной:

$$\delta^2 U = 0.$$

Полученную квадратичную форму для внутренней энергии можно представить в виде детерминанта устойчивости  $D$ :

$$D = \begin{vmatrix} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \end{vmatrix},$$

который приводится к следующему виду [3]:

$$D = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \frac{T}{C_v}.$$

Устойчивость термодинамической системы имеет место при  $D > 0$ , а границе устойчивости (спинодали) отвечает значение  $D = 0$ . Поскольку изохорная теплоемкость  $C_v$  – конечная величина, то для равенства нулю детерминанта устойчивости не-

обходимо определить давление  $P$  и температуру  $T$ , при которых производная  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$

обращается в 0. Данный вид термодинамической устойчивости называется также механической устойчивостью.

При расчете границы термодинамической устойчивости многокомпонентной системы помимо механической устойчивости, определяемой производной  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ ,

необходимо учитывать и другой параметр, выявляющий устойчивость системы к вариациям состава [4]. Таким параметром служит диффузионная устойчивость систе-

мы, характеризуемая производной  $\left( \frac{\partial f_i}{\partial y_i} \right)_T$ , где  $f$  – летучесть компонента смеси,  $y_i$  –

молярная доля компонента смеси. Для бинарных и многокомпонентных смесей при заходе в метастабильную область именно диффузионная устойчивость нарушается в первую очередь и, следовательно, определяет положение линии спинодали многокомпонентных систем.

Для бинарных смесей также представляет интерес исследование поведения детерминанта устойчивости в метастабильной области. Согласно Дж. Гиббсу, для многокомпонентных смесей [5]

$$U - TS + PV - \sum_j \mu_j n_j > 0,$$

где  $\mu$  – химический потенциал;  $n$  – концентрация.

В этом случае детерминант устойчивости  $D$  запишется в виде определителя третьего порядка:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial n \partial S} & \frac{\partial^2 U}{\partial n \partial V} & \frac{\partial^2 U}{\partial n^2} \end{vmatrix},$$

который с помощью производных термодинамических функций можно привести к более удобному для вычислений виду:

$$D = \frac{T}{C_v} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right)_{T,P} \left( \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} \right)_n,$$

где индекс 2 относится к тяжелому компоненту.

Расчетное положение границы термодинамической устойчивости зависит от выбранного уравнения состояния. В данной статье использовались наиболее распространенные в газопромисловой практике кубические уравнения состояния: Пенга–Робинсона (ПР) и Соаве–Редлиха–Квонга (СРК), построенные на основе уравнения Ван-дер-Ваальса (ВдВ), а также многопараметрическое уравнение Бенедикта–Вебба–Рубина (БВР). Результаты, получаемые при расчете свойств углеводородных систем по уравнению БВР, наиболее близки к экспериментальным данным [6]. В настоящее время активно разрабатываются высокоточные многоконстантные уравнения состояния (уравнения Вагнера с сотрудниками, уравнения состояния Герасимова–Григорьева), которые значительно лучше описывают свойства углеводородных смесей [7, 8]. Однако их применение заметно усложняет практические расчеты. Поскольку данная статья направлена на получение сугубо качественных выводов, на первом этапе исследований в качестве эталонного (по отношению к кубическим уравнениям) можно использовать уравнение БВР.

В существующих программных комплексах, применяемых для расчета термодинамических свойств углеводородных систем, принципиально отсутствует возможность расчета метастабильных состояний системы, а при достижении линии равновесия рассчитываются параметры фазового равновесия. Таким образом, для задач, рассматриваемых в рамках данной статьи, нельзя использовать имеющееся программное обеспечение. Поэтому с применением указанных выше уравнений состояния были разработаны и написаны программные коды, в которых реализована возможность нахождения системы в однофазном газообразном состоянии в метастабильной области (что позволяет проводить расчеты детерминанта термодинамической устойчивости системы и газовой ветви спинодали).

Ряд кубических уравнений состояния типа ВдВ, в том числе и уравнения ПР и СРК, можно записать в общей форме [9]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+c)(V+d)},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $b$ ,  $c$ ,  $d$  – коэффициенты, постоянные для выбранного вещества;  $a$  – коэффициент, зависящий от температуры.

В программном коде данное уравнение использовалось с параметрами, приводящими его к кубическим уравнениям ВдВ, ПР и СРК.

Уравнение БВР записывалось в следующей форме [6]:

$$P = RT\rho + (B_0RT - A_0 - C_0T^{-2})\rho^2 + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + cT^{-2}\rho^3(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2),$$

где  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  – константы для выбранного вещества;  $\rho$  – плотность газа.

Расчет производной  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$  проводился

численными методами.

На рис. 1 приведены линии фазового равновесия и спинопдали метана и пентана, рассчитанные по каждому из четырех выбранных уравнений состояния. Следует отметить, что кривая фазового равновесия с хорошей степенью точности описывается как кубическими, так и уравнением БВР, поэтому она представлена одной линией. Применительно к метану уравнения ПР и СРК для газовой ветви спинопдали дают достаточно близкие результаты.

Максимальный размер метастабильной области получается при расчете по наименее точному уравнению состояния ВдВ, а минимальный – по наиболее точному уравнению БВР. Причем разница в температурах между этими уравнениями в зависимости от давления газа может достигать 25 °С (для метана) и 80 °С (для пентана). Таким образом, для расчета термодинамической устойчивости однокомпонентного газа и его свойств в метастабильной области принципиально важен выбор адекватного уравнения состояния.

Как было отмечено, основным показателем устойчивости является детерминант устойчивости. Рассмотрим его поведение в метастабильной области (использовалось уравнение БВР). Изменение  $D$  газообразного метана

при снижении температуры для давлений 1 и 2 МПа показано на рис. 2.

При приближении к границе термодинамической устойчивости имеет место резкое уменьшение значения  $D$ . В связи с таким поведением детерминанта устойчивости можно полагать, что в зоне резкого уменьшения  $D$  нарушается состояние метастабильного равновесия (появляются жизнеспособные центры нуклеации), и следовательно, начинается интенсивная конденсация жидкой фазы из газа.

Во многих работах по исследованию течений двухфазных потоков [2, 9, 10] показано, что в быстропротекающих процессах, характерных для сопл, турбомашин и других газодинамических аппаратов, при сверхзвуковом течении и значительных переохлаждениях газа возникает «скачок конденсации», выражающийся в очень быстрой конденсации тяжелых компонентов смеси. На основании этих экспериментальных данных следует полагать, что интенсивная конденсация (скачок конденсации) возникает при попадании системы в область пониженной термодинамической устойчивости (т.е. резкого уменьшения значения  $D$ ).

Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем имеют значительные отличия от диаграмм однокомпонентных систем. На рис. 3 приведен расчет фазовых диаграмм для модельной смеси «метан–пентан» разного молярного состава.

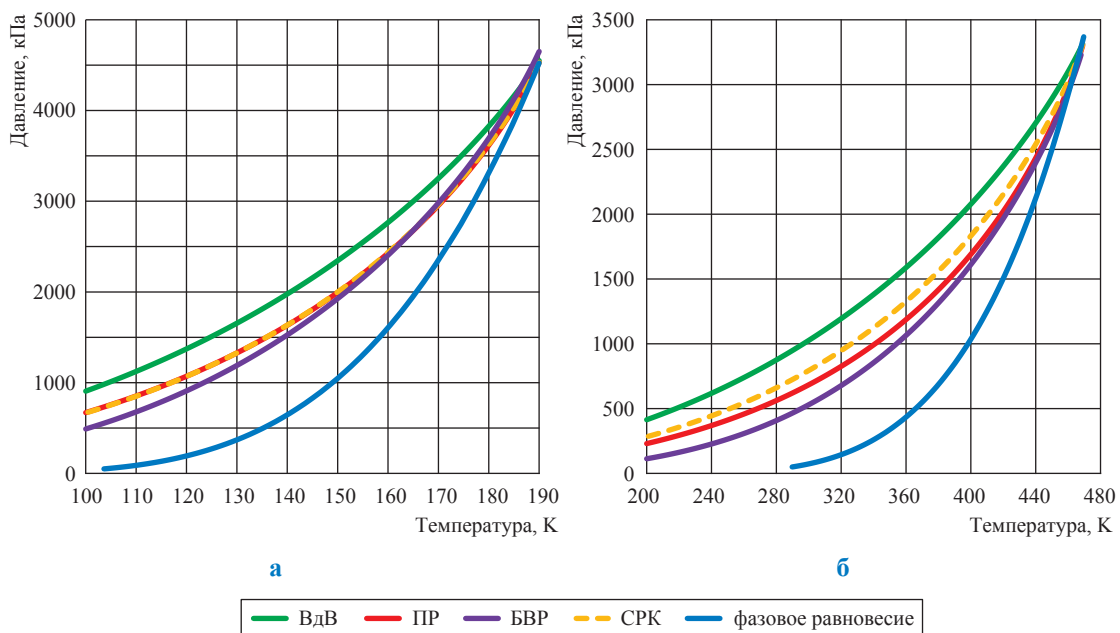


Рис. 1. Границы термодинамической устойчивости газообразных метана (а) и пентана (б), рассчитанные с использованием различных уравнений состояния

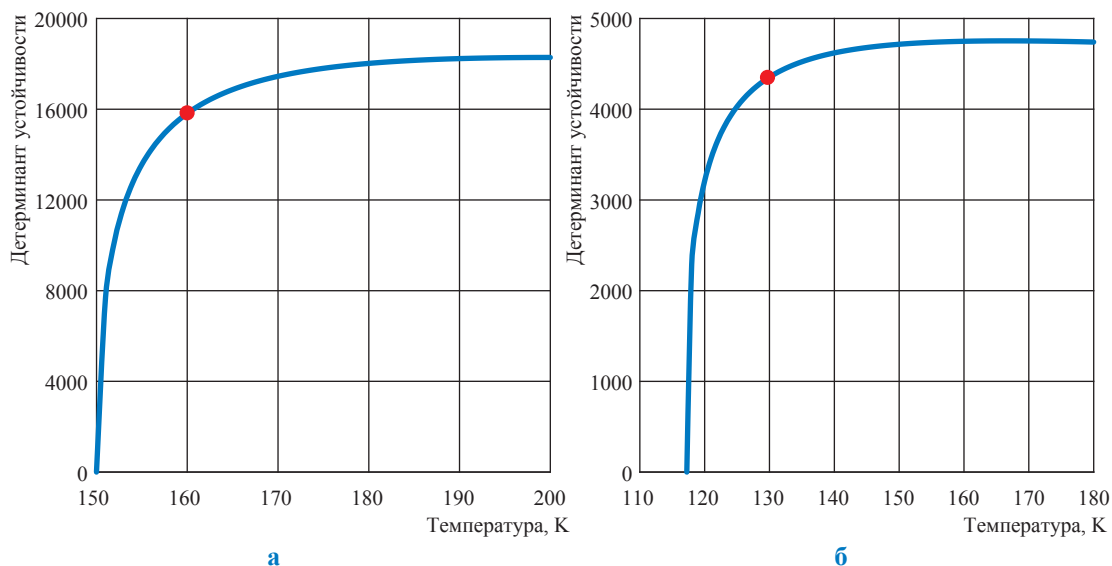
Этот график иллюстрирует особенность бинарных смесей углеводородов – преобладание в смеси одного из компонентов приводит к тому, что область парожидкостного равновесия смещается ближе к кривой упругости паров этого компонента и сужается [11].

Для качественного анализа спинодали многокомпонентных систем выбрана та же мо-

дельная бинарная смесь легкого углеводорода (метана) и тяжелого (пентана). Производная

$\left(\frac{\partial f_i}{\partial y_i}\right)_T$  рассчитывалась численными методами.

На рис. 4 приведены расчеты границы термодинамической устойчивости смеси «метан–пентан» при различных молярных долях



● начало значительного отклонения  $D$  от линейной зависимости и его дальнейшего резкого уменьшения

Рис. 2. Зависимость детерминанта устойчивости для газообразного метана от температуры газа при давлении: а – 1 МПа; б – 2 МПа

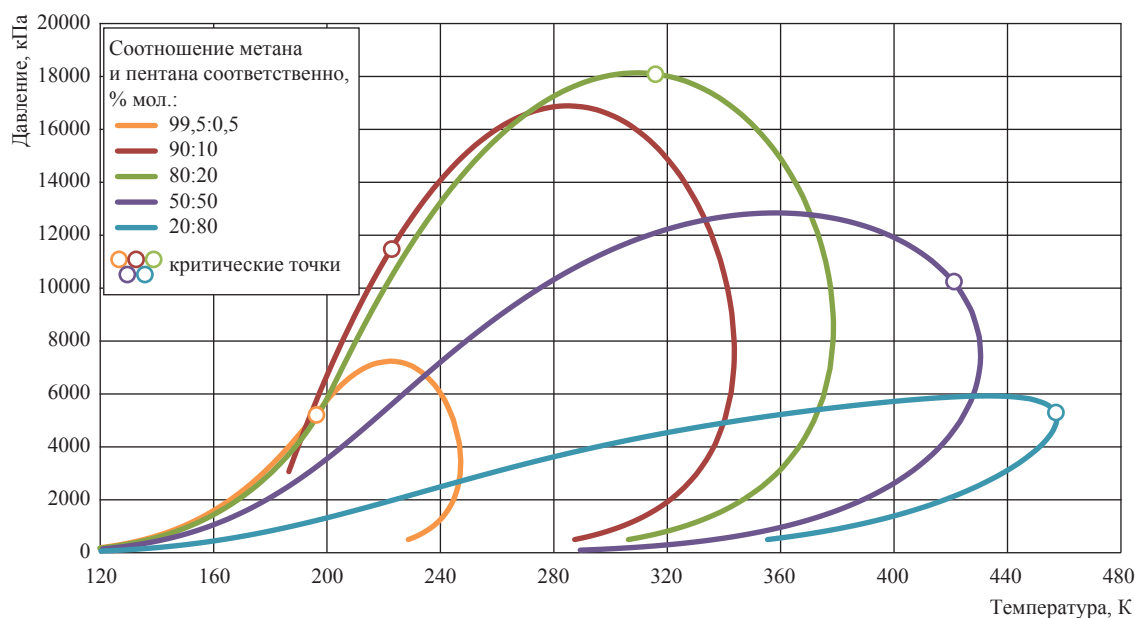


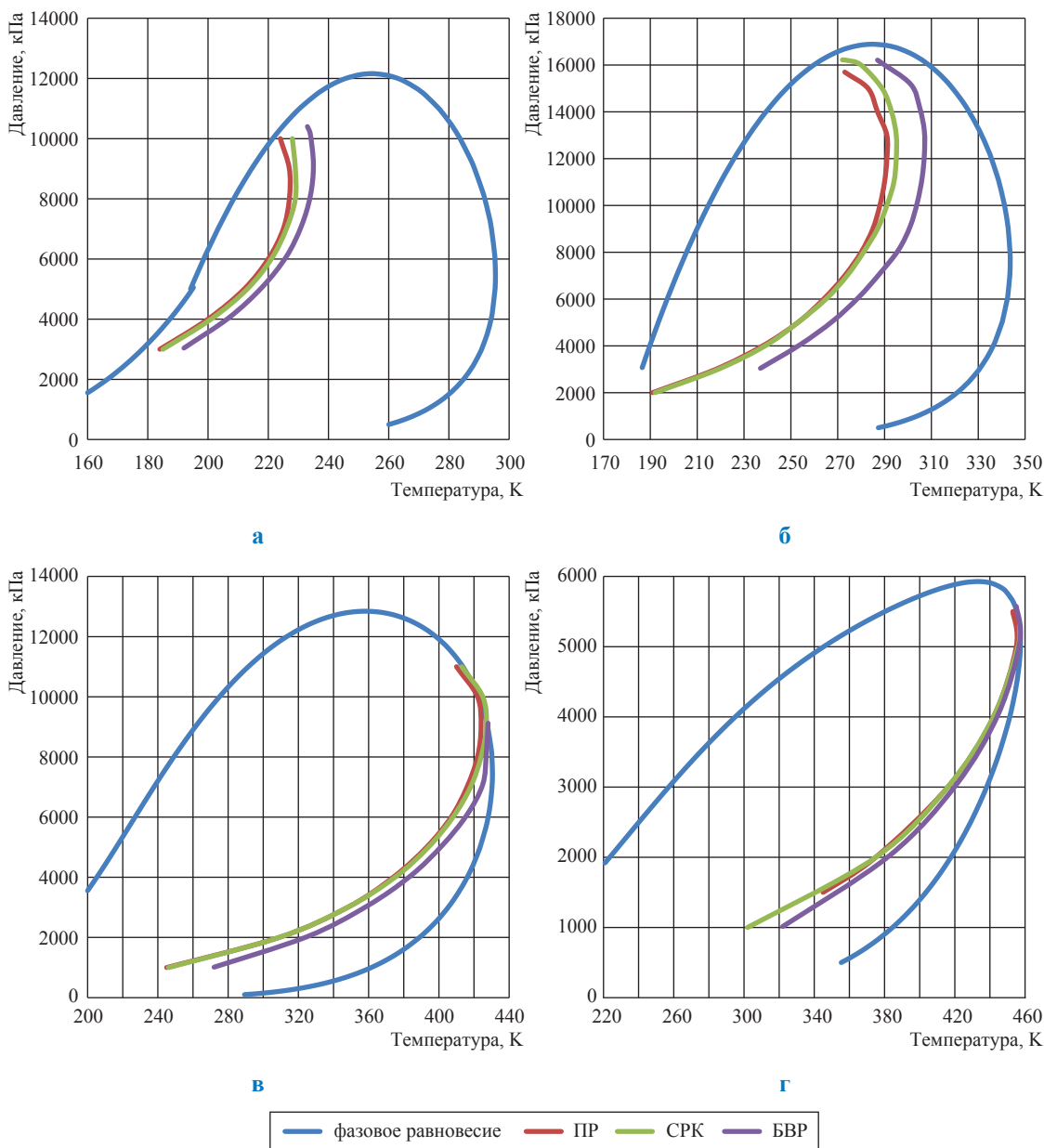
Рис. 3. Фазовая диаграмма модельной смеси «метан–пентан» при различном содержании компонентов

компонентов. Стоит отметить, что при приближении к критической точке выбранные уравнения состояния не вполне точно воспроизводят свойства смеси, поэтому не исключается заметная погрешность в расчете линии спинодали вблизи критической точки.

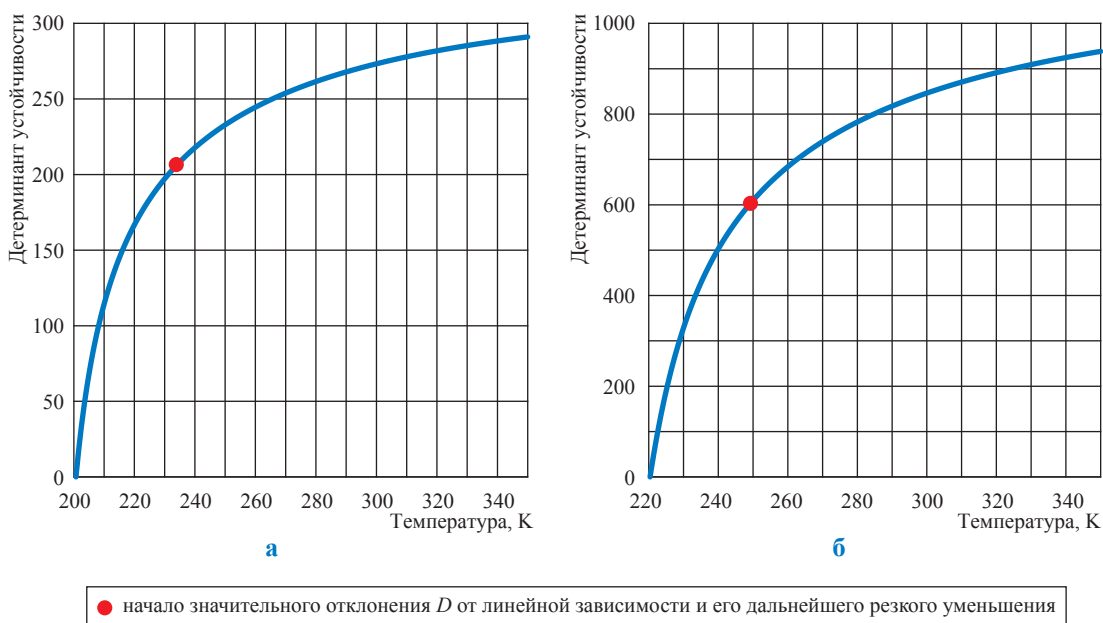
При высоком молярном содержании в смеси тяжелого компонента рассматриваемые уравнения состояния дают близкие оценки положения линии спинодали. Если молярная доля пентана в смеси составляет менее 0,1, то разница в расчетах границы устойчивости по

разным уравнениям состояния может достигать 10 градусов.

Максимальная величина переохлаждения двухкомпонентной смеси также зависит от ее состава: при увеличении доли легкокипящих компонентов максимально возможное переохлаждение увеличивается. Так, для смеси «метан–пентан» с соотношением 0,2–0,8 молярных долей при давлении 4 МПа максимально возможное переохлаждение составит 9 градусов, при соотношении 0,97–0,03 мольных долей – уже 82 градуса.



**Рис. 4. Граница термодинамической устойчивости смеси «метан–пентан», рассчитанная с использованием различных уравнений состояния, при различных молярных долях метана и пентана соответственно: а – 0,97–0,03; б – 0,9–0,1; в – 0,5–0,5; г – 0,2–0,8**



**Рис. 5. Зависимость детерминанта устойчивости для смеси «метан–пентан» от температуры газа при давлении: а – 4 МПа; б – 6 МПа**

Как и в случае с однокомпонентными системами рассмотрим поведение детерминанта устойчивости в метастабильной области вплоть до линии спинодали при изобарическом охлаждении газа. Для расчета была выбрана смесь «метан–пентан» с соотношением 0,97–0,03 молярных долей. Расчет проводился по уравнению состояния БВР (при использовании других уравнений состояния картинка в качественном отношении не меняется). На рис. 5 показана зависимость детерминанта устойчивости от температуры смеси при давлениях 4 и 6 МПа.

Расчеты показывают, что детерминант устойчивости при приближении к линии спинодали отклоняется от линейной зависимости и начинает резко уменьшаться. В рассматриваемом случае такое поведение возникает за 25–30 градусов до достижения линии спинодали. Дополнительные расчеты подтверждают, что начало резкого уменьшения детерминанта устойчивости зависит как от термодинамических параметров системы (давление, температура), так и от выбранного состава смеси. Таким образом, для бинарных и многокомпонентных смесей углеводородов (как и для однокомпонентных газов) можно выделить область резкого уменьшения термодинамической устойчивости однофазной газовой смеси и на-

чала обвальной конденсации тяжелых компонентов из смеси.

По проведенным расчетным исследованиям можно сделать следующие выводы.

1. Разработан программный код и проведены расчеты детерминанта термодинамической устойчивости и спинодалей однокомпонентных и бинарных смесей газов по четырем уравнениям состояния (ВдВ, ПР, СРК и БВР). В качестве характерного примера взяты углеводороды метан и пентан. Отмечено значительное влияние выбора уравнения состояния на результаты расчета термодинамической устойчивости.

2. Для однокомпонентных и бинарных смесей газов при приближении к линии спинодали выделена зона резкого уменьшения термодинамической устойчивости системы, что можно интерпретировать как начало интенсивной («обвальной») конденсации тяжелых компонентов смеси в газодинамических устройствах.

3. С позиции теории термодинамической устойчивости следует ожидать, что газодинамические устройства, такие как сверхзвуковой сепаратор, эффективны при режимах работы, обеспечивающих переохлаждение газа вплоть до достижения области резкого снижения величины детерминанта термодинамической устойчивости.

## Список литературы

1. Alfyorov V. Supersonic nozzle efficiently separates natural gas components / V. Alfyorov, L. Bagirov, L. Dmitriev et al. // *Oil & Gas Journal*. – May, 2005. – P. 53–58.
2. Дейч М.Е. Газодинамика двухфазных сред / М.Е. Дейч, Г.А. Филиппов. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 472 с.
3. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики / В.К. Семенченко. – М.: Учпедгиз, 1960. – 395 с.
4. Пригожин И. Химическая термодинамика: пер. с англ. / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1966. – 502 с.
5. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж.В. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
6. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: пер. с англ. – Ч. 1 / С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – 304 с.
7. Kunz O. The GERG-2008 Wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: an expansion of GERG-2004 / O. Kunz, W. Wagner // *Journal of chemical & engineering data*. – 2012. – P. 3032–3091.
8. Герасимов А.А. Расчет фазовых равновесий сложных углеводородных смесей на основе многоконстантных обобщенных уравнений состояния / А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев, И.С. Александров // *Вести газовой науки: Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов*. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2014. – № 2 (18). – С. 47–54.
9. Yang Y. Numerical simulation on non-equilibrium spontaneous condensation in supersonic steam flow / Y. Yang, Sh. Shen // *International communications in heat and mass transfer*. – 2009. – № 36. – P. 902–907.
10. Wang X. Numerical analysis of spontaneously condensing phenomena in nozzle of steam-jet vacuum pump / X. Wang, J. Dong, T. Wang et al. // *Vacuum*. – 2012. – № 86. – P. 861–866.
11. Баталин О.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов / О.Ю. Баталин, А.И. Брусиловский, М.Ю. Захаров. – М.: Недра, 1992. – 272 с.