

УДК 532.612

- ОБЗОР -

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**НАЗИЕВ Я.М., ГАСАНОВ* Г.Т., НАЗИЕВ* Дж.Я., ГАСАНОВ В.Г.***Азербайджанский Технический Университет*** Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия*

Приведены результаты анализа опубликованных работ по изучению коэффициента поверхностного натяжения (σ) н.алканов (насыщенных углеводородов) при различных температурах. Рассмотрены также коротко наиболее достоверные экспериментальные методы измерения коэффициента поверхностного натяжения жидкостей, позволяющие получить точные данные по σ при различных значениях температуры и в околокритической точке. Даны конкретные рекомендации по использованию расчетно-экспериментальных методов для углеводородов. В обзор включены предельные углеводороды от нормального пентана до н.тетракозана с указанием некоторых важных физико-химических величин.

Предельные углеводороды широко используются в химической и нефтехимической отраслях [1,2] в качестве основного сырья для получения многих промышленных продуктов. Исследование их термодинамических и физико-химических свойств позволяет повысить эффективность применения нефти, обеспечить углубление ее переработки, сократить потери нефти и нефтепродуктов, освоить крупнотоннажное производство углеводородов, улучшить качество выпускаемых нефтепродуктов [3,4].

Для выполнения этих задач необходимы создание новых технологических процессов и реконструкция существующих, что требует наличия достоверной информации о физико-химических данных указанных углеводородов при различных температурах. Кроме того, в основе методов переработки нефти и газа и применения товарных нефтепродуктов в различных областях народного хозяйства лежат физико-химические процессы, управление которыми требует глубокого знания термодинамических свойств, в том числе поверхностного натяжения нефти, нефтяных фракций и составляющих их углеводородов.

Одним из важнейших продуктов, выпускаемых нефтеперерабатывающей промышленностью, являются предельные углеводороды (н.алканы). Они применяются в качестве сырья в производстве моющих средств и поверхностно – активных веществ, для получения хлор- и нитропроизводных и т.д.

Одной из интересных и важных величин для нефтепереработки и нефтехимии является коэффициент поверхностного натяжения (σ). Эта величина необходима для расчета технологических оборудований, в частности, диаметра тарельчатой колонны, скорости движения жидкого потока, расчета экстракционных колонн и интенсивности процессов перемешивания. Кроме того, поверхностное натяжение топлива оказывает сильное влияние на степень его распыления в камерах сгорания воздушно – реактивных двигателей. Поверхностное натяжение играет важную роль в явлениях, связанных с испарением, кипением, конденсацией, химическими реакциями в гетерогенных системах, в процессах разгазирования и обезвоживания сырой нефти. Поверхностное натяжение углеводородов и их растворов представляет не только практический интерес, но и значительный научный интерес для развития и совершенствования теории жидко-

го состояния вещества. Коэффициент поверхностного натяжения жидких углеводородов сравнительно хорошо изучен, поэтому систематизация его необходима.

Коэффициент поверхностного натяжения (σ) можно определить как работу, затраченную на создание единицы поверхности раздела между двумя фазами, или как силу, действующую поперек единицы длины произвольной линии, лежащей на межфазной границе.

Поскольку поверхностное натяжение представляет собой изотермически - изохорную работу, оно равно разности значений свободной энергии конечного и начального состояний

$$\sigma = \frac{F_{нов} - F' - F''}{S}, H / м, \quad (1)$$

где $F_{нов}$ – свободная энергия поверхности; F' , F'' – свободная энергия граничных фаз; S – рассматриваемая площадь поверхности.

В литературе известен ряд теоретических подходов к определению коэффициента поверхностного натяжения жидкостей. Однако, по своей сущности они имеют невысокую точность. Поэтому часто прибегают к эмпирическим уравнениям, коэффициенты которых определяются из опытных данных. При теоретическом определении коэффициента σ и его температурной зависимости, как известно, возникает ряд существенных трудностей, к которым следует отнести невозможность корректного вычисления толщины поверхностного слоя изучаемой жидкости, сложность статического описания ориентации молекул в поверхностном слое и т.д. Это приводит к широкому применению подхода, позволяющего на основе опытных данных находить более точные соотношения между σ и различными термодинамическими величинами во всем диапазоне существования межфазной границы.

В настоящее время известно много методов измерения поверхностного натяжения жидкостей. Разделить их можно на три группы: статические, полустатические и динамические.

Статические методы заключаются в измерении натяжения практически неподвижных поверхностей, образованных за некоторое время до начала измерений. При этом поверхностное натяжение определяется через величину, характерную для данного состояния.

Динамические методы основаны на том, что некоторые виды колебаний жидкости сопровождаются периодическими растяжениями и сжатиями ее поверхности, на которые влияет поверхностное натяжение, например колебание капиллярных волн.

Согласно принятой классификации все методы делятся на следующие группы.

Статические:

- Метод капиллярного поднятия.
- Метод висящей капли.
- Метод уравнивания барьера Ленгмюра.

Полустатические:

- Метод максимального давления в газовых пузырьках или каплях.
- Метод веса или счета капель.
- Методы, основанные на измерении максимального усилия отрыва.

Динамические:

- Метод капиллярных волн.
- Метод колеблющихся струй и капель.
- Метод определения скорости истечения жидкости через капилляр.

При выборе экспериментального метода определения поверхностного натяжения жидкостей необходимо помнить, что с термодинамической точки зрения коэффициент поверхностного натяжения есть та величина, которая получена при равновесии между жидкостью и ее насыщенным паром. Из сказанного можно сделать вывод о неприме-

нимости динамических методов для точного измерения σ в широком интервале температур. Исключение составляет метод светорассеяния на капиллярных волнах, нашедший применение при исследовании коэффициента поверхностного натяжения вблизи критической точки.

В основе метода капиллярных волн лежит уравнение скорости распространения гравитационно – капиллярных волн длиной на горизонтальной поверхности раздела фаз с плотностями ρ' и ρ'' [5,6]:

$$W = \sqrt{g\lambda(\rho' - \rho'')/2\pi(\rho' + \rho'') + 2\pi\sigma/\lambda(\rho' + \rho'')} \quad (2)$$

где ρ' , ρ'' – плотности насыщенных жидкости и пара; g – ускорение силы тяжести; λ – длина волны. Первый член под корнем зависит от силы тяжести, второй – от сил поверхностного натяжения. При малых значениях λ доминирующими оказываются силы поверхностного натяжения. Волны малой длины называются капиллярными. Из-за наличия капиллярных волн свет, подающий на поверхность, будет частично рассеиваться. Исследование спектра рассеянного света проводится с использованием газовых лазеров и методов спектроскопии оптического смещения. Другие методы и принцип работы отдельных экспериментальных установок подробно изложены в доступных литературных источниках [7-20], поэтому нет необходимости здесь их повторить.

Анализ существующих методов измерения показывает, что для определения абсолютных значений поверхностного натяжения жидкостей в условиях высокой упругости насыщенного пара, включая критическую область, возможно применение двух методов: дифференциального метода капиллярного поднятия и капиллярных волн.

До последнего времени поверхностное натяжение н.алканов оставалось величиной малоизученной. Только во второй половине XX века этому вопросу было уделено большое внимание и было получено большое число экспериментальных материалов. В настоящий момент имеется много опытных работ, посвященных этому вопросу, обзор которых приведен в табл.1.

Из таблицы следует, что

1. Накопленный значительный материал относится, в основном, к σ -Т зависимости первых представителей гомологического ряда н.алканов.
2. Температурный интервал большинства исследований невелик и зачастую ограничен 2-3 опытными точками.
3. Мало изучена критическая область н.алканов.
4. Недостаточно исследован σ тяжелых н.алканов.
5. Отсутствие в большинстве случаев оценки авторами погрешности своих исследований затрудняет проведение сравнительного анализа.
6. Во всех исследованиях были использованы только три метода: капиллярный, максимального давления в газовом пузырьке и дифференциальный метод капиллярного поднятия.
7. Экспериментальные значения коэффициента поверхностного натяжения при температуре 303 К по данным различных авторов хорошо согласуются между собой.

На основе существующих достоверных литературных данных по σ предельных углеводородов построен график зависимости коэффициента поверхностного натяжения от числа атомов углерода (n_c) в молекуле при температурах 233, 303, 353 и 373 К (рис.1). Из графика следует, что с увеличением n_c величина σ при данной температуре повышается асимптотически. У последующих членов ряда поверхностное натяжение растет медленнее, чем у предыдущих. Подобный ход зависимости был обнаружен ранее и для других свойств гомологического ряда н.алканов (например, для вязкости и теплопроводности). На рис.1 сплошные линии построены на базе опытных данных Немзера.

В табл.2 представлены характеристики рассматриваемых углеводородов. Здесь значение критических параметров ($T_{кр}$, $P_{кр}$) было скорректировано на базе опытных данных по σ углеводородов.

На рис.2 приведены графики зависимости $\sigma=f(T)$, построенные на основе сглаженных значений коэффициента поверхностного натяжения н.алканов (C_5-C_{24}) полученных экспериментально Немзером. Из графиков вытекает, что с увеличением C_n повышается величина σ при данной температуре. Температурный коэффициент σ тем больше, чем ниже температура исследования. С повышением температуры до критической σ уменьшается до нуля. Это характерно для всех жидкостей.

Интересным является знание величины критического показателя (индекса) для предельных углеводородов (μ):

$$\sigma \sim (T_{кр}-T)^\mu. \quad (3)$$

Согласно классической теории, в окрестности критической точки $\mu=3/2$. Уравнение (3) является универсальным и применимо для всех жидкостей. По определению Зенгера [50] и Анисимова [51] должно быть $\mu=1,28\pm 0,06$.

Несмотря на отклонение между теорией и экспериментом, соотношение (3) служит значительным вкладом в понимании процессов на граничной поверхности раздела фаз в окрестности критической точки.

Известны и другие выражения, определяющие термодинамические функции вблизи критической точки [52]:

для плотностей

$$(\rho' - \rho'') \sim (T_{кр}-T)^\beta; \quad (4)$$

для давления

$$(p - p_{кр}) \sim (\rho - \rho_{кр})^\delta; \quad (5)$$

для изохорной теплоемкости

$$C_V \sim (T_{кр}-T)^{-\alpha}; \quad (6)$$

для изотермической сжимаемости

$$\beta_T \sim (T_{кр}-T)^{-\gamma}; \quad (7)$$

для толщины поверхностного слоя

$$\Delta \sim (T_{кр}-T)^{-\theta}; \quad (8)$$

для сингулярной части теплопроводности

$$\lambda - \lambda_0 \sim (T_{кр}-T)^{-\xi}, \quad (9)$$

где λ_0 – значение коэффициента теплопроводности без учета экстремального значения λ .

Здесь критические показатели $\beta=0,33-0,35$; $\gamma=1,1-1,4$; $\delta=4,2-4,6$; $\alpha=0,1$; $\varepsilon=0,5$; $\theta=0,64$.

На основе литературных данных по σ н.алканов исследователями проведено обобщение их и аналитическое описание. Вкратце рассмотрим их.

Исследователями были установлены зависимости между коэффициентом поверхностного натяжения (при $T=293,15$) и показателем преломления (n_D^{20}), молекулярной массой (M), плотностей (ρ_4^{20}), которые аналитически могут быть выражены следующими уравнениями

$$\sigma_{20} = 16,08 \left(e^{1,5726 n_D^{20}} - 5,475 n_D^{20} \right), \quad (10)$$

$$\sigma_{20} = 8,583 \left(e^{0,0028 M} + 0,0132 M - 3,13 \cdot 10^{-5} \cdot M^2 \right), \quad (11)$$

$$\sigma_{20} = 6,160 \left(e^{2,631 \rho_4^{20}} - 407 \rho_4^{20} \right). \quad (12)$$

Среднеквадратичные отклонения вычисленных значений по уравнениям (10-12) составляют соответственно 0,61; 0,52; 0,16%.

Если считать исходной температурой температуру плавления ($T_{пл}$), то для произвольной температуры величина σ н.алканов определится

$$\sigma = \sigma_{пл} \left(\frac{T_{кр} - T}{T_{кр} - T_{пл}} \right)^{1,212} . \quad (13)$$

Зависимости $\sigma_{пл}$ от числа атомов углерода в молекуле (n_c) предельных углеводородов выражаются следующими функциями для четных и нечетных членов ряда

$$\sigma_{пл. чет.} = 35,133 \left(e^{-0,0473n_c} + 0,01037n_c \right), \quad (14)$$

$$\sigma_{пл. неч.} = 40,278 \left(e^{-0,0624n_c} + 0,0196n_c \right). \quad (15)$$

Среднеквадратичная ошибка для вычисленных значений по уравнениям (14,15) составляет соответственно 0,27 и 0,28%.

Вальден [53] получил эмпирическое выражение, связывающее $\sigma_{пл.}$ с мольной теплотой плавления ($L_{пл.}$)

$$\rho_{пл.} \frac{L_{пл.}}{M} = 7,3\sigma_{пл.} . \quad (16)$$

Такое выражение представляется весьма интересным, т.к. позволяет прогнозировать величину $\sigma_{пл.}$. Однако уравнение (16) носит весьма приближенный характер.

Используя теории размерностей, исследователями было предложено уравнение вида

$$\sigma_{пл.} = K_{пл.} L_{пл.} \rho_{кр.}^{3/2}, \quad (17)$$

где $K_{пл.}$ – коэффициент пропорциональности. Величина $K_{пл.}$ определена для н.алканов (для четных и нечетных членов углеводородов). Из сравнения соотношений (13) и (17) получим

$$\sigma = K_{пл.} L_{пл.} \rho_{кр.}^{3/2} \left(\frac{T_{кр} - T}{T_{кр} - T_{пл}} \right)^{1,212} . \quad (18)$$

Погрешность уравнения (18) составляет в среднем 0,63%.

Аналогично уравнению (13) можно предложить

$$\sigma = \sigma_{кип.} \left(\frac{T_{кр} - T}{T_{кр} - T_{кип.}} \right)^{1,212} , \quad (19)$$

где $\sigma_{кип.}$ – величина σ при температуре кипения.

1. *Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Рошин Ю.Н.* Производства парафинов. М.: Химия. 1973. – 224с.
2. *Петров А.А.* Химия алканов. М.: Наука. 1974. –244с.
3. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки (справочник). Под редак. Е.Н.Судакова. М.: Химия. 1979. – 568с.
4. Нефтепродукция – свойства, качества, применение (справочник). Под редак. Б.В.Лосикова. М.: Химия. 1966. –776с.
5. *Wu E.S., Webb W.W.* The liquid – Vapor interface of sulfur – hexafluoride near the critical point // Collog. Int. CNRS. 1972. No 202. p.1149-1154.
6. *Chu S., Thiel D., Techernutes W.* Critical opal-scence of perfcferomethyl – cyclohexane in Carbon tetrachloride. // Collog. Int. CNRS. 1972. No 202. p.111-120.
7. *Семенченко В.К.* Поверхностное натяжение в металлах и сплавах. –М.: Гостехиздат. 1957. –491с.
8. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз.М.Мир.1984.–269с.

9. *Drost-Hansen W.* Aqueous interface methods of study and structural properties. //Industrial and Engineering chemistry. 1965, v.57, №3, p.38-44.
10. *Volovick G., Himbert J.* Principales methods de mesures de la tension superficielle, et application dux mesures sous haute pression //Journ. de Chemical Physique. 1967. v.64. p.353-369.
11. *Tate T.* On the magnitude of a drop of liquid formed under different circumstances. //Philos. Magazine and Journ. Of Science. 1864. v.27. p.176-178.
12. *Parrot.* //Journ de Chemical physique. 1917. v.15, p.164-170.
13. *Nietz A.N., Lambert R.H.* //J.Phys. Chem. 1929. v.33. p.1460-1467.
14. *Loglio G., Picalbi A., Cini R.* //Т. Coll. Interf. Sci. 1976. v.56., №2. p.383-385.
15. *Иващенко Ю.Н., Богатыренко Б.Б., Еременко В.Н.* //В кн.: Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев. Изд. АН УССР. 1963. с.391-417.
16. *Levin P.F., Pitte E., Terry G.C.* //J.Chem. Soc. Faradey Trans. 1976. v.72. p.1519.
17. *Harkins W.D., Alexander A.E.* Physical methods of organic chemistry. Intersciens. New York. 1959. 757p.
18. *Дорохов А.Р., Напряненко А.А., Соловьев А.Н.* Поверхностное натяжение фреонов. //В сб.: Теплофизические свойства фреонов. Новосибирск. Наука. 1969. с.43-61.
19. *Железний В.П.* Экспериментальное исследование поверхностного натяжения гомолоидпроизводных углеводородов. Автореф. дисс. канд. техн. Грозный. 1979. 21с.
20. *Немзер Б.В.* Экспериментальная установка для исследования поверхностного натяжения жидкостей. //В кн. Вклад молодых ученых и специалистов в развитие нефтепереработки, нефтехимии и автоматизации управления технологическими процессами. Тезисы докл. республ. конфер. Грозный 1980. с.79.
21. *Vogel A.J.* //J.Chem. Soc. 1946. p.136.
22. *Quayle O.R., Day R.A., Brawn L.M.* //J.Physical Chemistry. 1955. v.59. №7. p.1019-1021.
23. *Jasper J., Kerr E., Greforich F.* The surface tension and Thermodynamic propertion of the n.alkanes C₅ to C₁₈ //J. of the American Chemical Soc. 1953. v.75. №21. p.52.
24. *Rossini P.D. et al.* Selected values of physical and Thermodynamic properties of Hydrocarbons and Related Compounds //Pittsburg. NBS. 1953.
25. *Jeffries T.O., Derrick M., Musgrave B.* Surface Tension of Ether and Pentane // J. of Chem. Phys. 1955. v.23. №9. p.1730.
26. *Mclure I.A., Soares V.A., Edmons B.* Surface Tension of Perfluoropropane, Perfluorobutane, Perfluoro – n.hexane, Perfluorotributylamine, Perfluoro – n. Octane and n.Pentane // J.Chem. soc. Faradey Trans. 1982. v.78, №7, p.2251-2257.
27. *Jasper T.T., Kring E.V.* //J.Phys. Chem. 1955. v.59, №7. p.1019-1021.
28. *Григорьев Б.А., Немзер Б.В., Татевосов Г.Д.* Экспериментальное исследование поверхностного натяжения н.пентана, н.гексана и н.гептана //Изв. ВУЗов. Нефть и газ. 1985. №8. –с.25.
29. *Пугачевич П.П., Бегларов Э.М.* Поверхностное натяжение и состав поверхностного слоя бинарных полимерных смесей. //Коллоидный журнал. 1970. Т.32., №6. –с.895-898.
30. *Скрипов В.П., Сеницын Е.Н.* Зарывшеобразование в перегретых жидкостях и поверхностное натяжение // Ж.Ф.Х. 1968. т.42, с.309.
31. *Jein D.V.S., Singh S., Wadi R.K.* Surface Tension of some n.Alkanes and their binary mixtures in Cyclohexane. //J.Chem. Soc. 1930. v.63.
32. *Воляк Л.Д.* Уравнение для расчета поверхностного натяжения жидкостей //Теплоэнергетика. 1958. №7. с.33-37.
33. *Пугачевич П.П., Черкасская А.И.* Экспериментальное изучение поверхностного натяжения нормальных алканов и их растворов. //Рукопись деп. в ВИНТИ. 12.04.1976. №1566-76.

34. Беньковский В.Г., Богославская Т.М., Котко Л.Д., Наурузов М.Х. Поверхностное натяжение углеводородов при низких температурах. // Нефтехимия. 1963. т.3. с.174.
35. Mumford S.A., Philips J.W. C. // J.Chem. Soc. 1930. v.63. –p.1818.
36. Manzoni – Ansidei. R. // Boll. Sci. facolta chim ind. Univ. Bologna. 1940. №4. –p.201.
37. Воляк Л.Д., Андреева Л.П. Исследование поверхностного натяжения н.гептана и н.октана // Ж.Ф.Х. 1961. т.35. №7. –с.1416.
38. Пугачевич П.П., Хворов Ю.А. Экспериментальное изучение поверхностного натяжения гептана, ундекана, гексадекана и их смесей // Рукопись деп. в ВИНТИ 29.09.1977., деп.№3893-77.
39. Ефремов Ю.В. Поверхностное натяжение смесей спиртов и н.гептана // Рукопись деп. в ВИНТИ. 8.04.1971. №3041-71.
40. Муратов Г.Н., Скрипов В.П. Асимптотическое поведение капиллярной постоянной и поверхностного натяжения вблизи критической точки // В кн.: Поверхностные явления в жидкостях. Л.: Изд. ЛГУ. 1975. –с.184-189.
41. Donaldson R.E. // Ph. D. Thesis. Emory University. 1951.
42. Ramsey W., Shields J. // Zt. Für Phys. Chem. 1873. Bd. 12, s.433-437.
43. Hennaut – Roland et Lek M. // Bull. Soc. Chem.. Belg. 1931. v.40. p.177.
44. Григорьев Б.А., Немзер Б.В., Татевосов Г.Д. Поверхностное натяжение предельных углеводородов нормального строения // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. 1985. №9. с.135.
45. Robinson A.E. // Ph.D. Thesis. Emory University. 1950.
46. Jefferi G.H., Vogel A.J. // J.Chem. Soc. 1948. p.654.
47. Пугачевич П.П., Хворов Ю.А., Бегларов Э.М. Поверхностное натяжение и состав поверхностного слоя тройных растворов полимергомологов // Ж.Ф.Х. 1978. т.52. №10. с.2636-2640.
48. Technical Data – Book – Petroleum Refining. 2nd ed. /API. Washington. 1970.
49. Немзер Б.В. Поверхностное натяжение предельных высокомолекулярных углеводородов нефти (н.С₂₀Н₄₂-н.С₂₄Н₅₀) // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. 1985. №4. с.64.
50. Levelt Sengers J.M.H., Greer W.I., Sengers J.V. Scaled Equation of State parameters for Gases in the Critical Region // J.Phys Chem. Ref. Date. 1976. v.5. p.1-51.
51. Анисимов М.А. Исследование критических явлений в жидкостях. // Успехи физических наук. 1974. т.114. вып.2. с.248-294.
52. Naziyev Y.M., Şahverdiyev A.N., Naziyev C.Y., Həsənov V.H. Maddələrin istilik fizikası. Bakı, Təhsil. NPM. 2004-478s.
53. Walden F. // Z. anorg. Chem. 1926. v.15. №7. p.41.

DOYMUŞ KARBOHİDROGENLƏRİN SƏTHİ GƏRİLMƏSİ

NAZİYEV Y.M., HƏSƏNOV Q.T., NAZİYEV C.Y., HƏSƏNOV V.H.

Normal alkanların səthi gərilmə əmsalı tədqiqi üzrə dərc edilmiş işlərin təhlilinin nəticələri verilir. Müxtəlif temperaturalarda və kritik sahədə səthi gərilməni ölçməyə imkan verən eksperimental metodlar göstərilir. n.Pentandan başlamış n.tetrakozana qədər n.alkanlar üçün səthi gərilmə əmsalının ədəbiyyat qiymətləri müqayisə edilir. Məlum olan bəzi empirik tənliklər göstərilir.

THE SURFACE TENSION OF THE NORMAL HYDROKARBONS

Naziyev Y.M, Hasanov G.T., Naziyev J.Y., Hasanov V.H.

According to the results of tension exploration surface of normal alkanes are published the explanation works are given. The experimental methods are shown to measure the surface tension in different temperatures and in critic region. From the beginning n.Pentane till n.tetrakozone for the results the surface tension are compared literature marks. The known some empirical equations are shown.

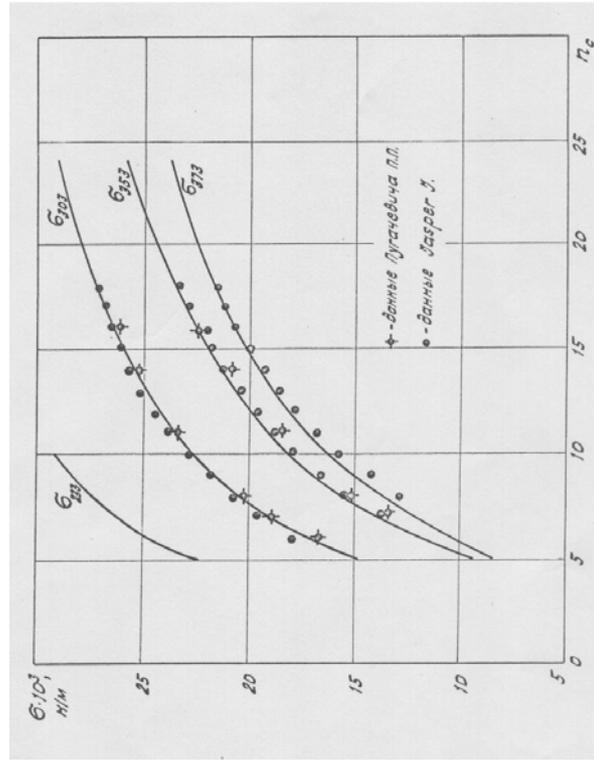


Рис.1. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения *n*-алканов от числа атомов углерода в молекуле при различных температурах.

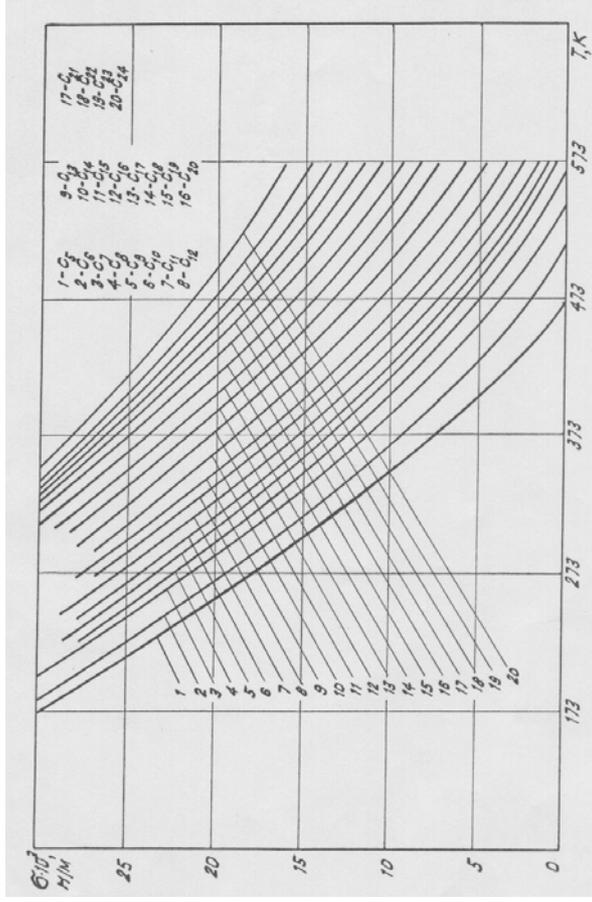


Рис.2. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения *n*-алканов от температуры