

Инженерные расчетные модели технологических сред газопереработки.

1. Фазовое состояние жидкость — пар

О. В. Калашников; Ю. В. Иванов

Институт газа АН Украины, г. Киев

Основные компоненты технологических сред в газопромысловых и газоперерабатывающих установках - метан и его гомологи: этан, пропан, бутан и др. Выпадающий из природного газа конденсат содержит, помимо парафиновых, нафтеновые и ароматические углеводороды. Кроме того, в природных газах имеются гелий, азот, диоксид углерода, сероводород, сероорганические соединения и другие вещества. В предлагаемой серии статей описан комплекс расчетных моделей фазового состояния и свойств газожидкостных смесей указанного круга веществ, применимый для автоматизированного проектирования технологии добычи и переработки природного газа и газового конденсата. Сообщения публикуются в следующей последовательности:

1. Фазовое состояние жидкость - пар.
2. Калорические свойства.
3. Плотность газовых и жидких смесей.
4. Вязкость, теплопроводность и поверхностное натяжение.
5. Комплекс программ ГАЗКОНД.

Настоящее сообщение посвящено сравнительному анализу, уточнению и обоснованию выбора метода расчета фазового состояния смесей веществ—компонентов природных газов. Из многочисленных публикаций (собранных, в частности, в последнем обширном справочном издании [1]), известно, что для рассматриваемых смесей успешно разрабатывается направление, связанное с использованием уравнений состояния, единых для газа и жидкости. При этом с работами, базирующимися на довольно сложном уравнении состояния Бенедикта, Вебба и Рубина (Орай [2], Старлинг и Хан [3, 4], Ли и Кеслер [5]), успешно конкурирует направление, разрабатывающее новые модификации уравнения состояния Ван-дер-Ваальса (Соав [6], Пенг и Робинсон [7], Пател и Тея [8]).

Общая форма указанных модификаций следующая:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{F(V, b, c)} \quad (1)$$

где P - давление; V - удельный объем; T - температура; a , b , c —коэффициенты уравнения (a - функция температуры); $F(V, b, c)$ - функция удельного объема, включающая коэффициенты уравнения.

Соав сохранил для функции F форму известного уравнения Редлиха-Квонга: $F=V(V+b)$. В уравнении Пенга-Робинсона (ПР) $F=V(V+b)+b(V-b)$, Патела-Тея (ПТ) $F=V(V+b)+c(V-b)$.

Для коэффициента $a(T)$ Соав принял следующее выражение:

$$a(T) = a_k \alpha(T) \quad (2)$$

где a_k —коэффициент, определяемый только критическими параметрами; $\alpha(T)$ - поправочная функция, равная

$$\alpha(T) = [1 + m (1 - t^{0.5})]^2, \quad (3)$$

где $\tau = T/T_k$ (индекс k - критический параметр); m —параметр, определяемый фактором акцентричности Питцера:

$$m = 0,48 + 1,574\omega + 0,176\omega^2. \quad (4)$$

В своих модификациях авторы [7, 8] сохранили вид зависимостей (2) - (4), но для параметра m , используя данные о давлении насыщенных паров индивидуальных веществ, получили новые коэффициенты. В уравнении ПР $m = 0,37464 + 1,54226\omega + 0,26992\omega^2$, а в уравнении ПТ $m = 0,452413 + 1,30982\omega + 0,295937\omega^2$.

Усложнение функции F предпринято авторами [7, 8] с целью приближения расчетных критических коэффициентов сжимаемости (Z_k) к действительным, что приводит к уточнению описания плотности жидкой фазы. При условиях $(\partial P/\partial V)_{T_k}=0$ и $(\partial^2 P/\partial V^2)_{T_k}=0$ значение z_k из уравнений Редлиха-Квонга и Соава равно 0,3333. Уравнение ПР даст $Z_k=0,3074$. Действительные значения Z_k для метана - 0,288, этана - 0,285, n -пентана - 0,262, n -декана - 0,247, n -гептадекана - 0,22, т.е. с увеличением числа атомов углерода значение Z_k снижается. Для учета этой зависимости авторы [8] вводят в функцию F третий коэффициент

$$c = \Omega_c R T_k / P_k; \quad (5)$$

$$\Omega_c = 1 - 3\xi_k, \quad (6)$$

где ξ_k - расчетный критический коэффициент сжимаемости, аппроксимированный формулой

$$\xi_k = 0,329032 - 0,76799\omega + 0,0211947\omega^2. \quad (6a)$$

Точность описания фазового состояния смесей веществ с помощью единых уравнений состояния зависит главным образом от двух факторов: достоверности описания параметров насыщения индивидуальных веществ и выбора формы представления смесей. Последнее реализуется посредством ввода в комбинационные правила для смесей так называемых «коэффициентов парного взаимодействия» (КПВ). Так, в уравнениях СРК*, ПР и ПТ коэффициент a вычисляется по правилу:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad (7)$$

$$a_{ij} = (1 - c_{ij}) (a_i a_j)^{0,5}, \quad (8)$$

где x_i и x_j — мольные доли компонентов в смеси; a_i и a_j - коэффициенты уравнений для индивидуальных веществ; c_{ij} - коэффициент парного взаимодействия.

В уравнении состояния Бенедикта, Вебба и Рубина с поправками Орая (БВР—О) [2] функцию КПВ выполняет параметр M_{ij} :

$$A_0 = \sum_i x_i^2 A_{0i} + \sum_i \sum_j M_{ij} x_i x_j A_{0i}^{1/2} A_{0j}^{1/2} \quad (9)$$

где A_{0i} и A_{0j} — коэффициенты уравнения БВР - О для индивидуальных веществ.

В работе [9] приведены таблицы усредненных значений c_{ij} к уравнениям СРК и ПР для парафиновых углеводородов, азота, диоксида углерода и сероводорода. Грабоски и Дауберт [10] приняли для углеводородных пар $c_{ij} = 0$; для параметра m уравнения СРК авторами получена зависимость

$$m = 0,48508 + 1,55171\omega + 0,156\omega^2. \quad (9a)$$

Индивидуальные вещества. Оценка точности описания фазового состояния индивидуальных веществ выполнена нами по данным о давлениях насыщенных паров P^0 парафиновых, нефтяных и ароматических углеводородов. Значения P^0 , определяемые единым уравнением состояния (P^0_y), находили из условия:

$$f^L(P^0_y, T) = f^V(P^0_y, T), \quad (10)$$

*

* СРК - уравнение Соава на базе уравнения Редлиха - Квонга.

где f^L и f^V - летучести жидкости и пара, вычисляемые с помощью уравнений состояния.

$$f^L(P_y^0, T) = f^V(P_y^0, T), \quad (10)$$

В табл. 1 приводятся средние относительные отклонения рассчитанных значений P_y^0 от рекомендуемых в ссылках [11—13] данных ($P_{y,l}^0$). При $\tau > 0,5$ точность рассматриваемых уравнений примерно одинакова (по углеводородам $C_1 - C_{10}$ средние отклонения в пределах 2-3%). По тяжелым углеводородам средние отклонения выше: до 8,8 % по уравнению ПР. При $\tau < 0,5$ со снижением температуры отклонения P_y от $P_{y,l}$

Таблица 1. Сравнение точности различных модификаций уравнений состояния на линии насыщения индивидуальных углеводородов

Углеводороды	Число точек	τ	Средние отклонения P_y^0 от $P_{y,l}^0$, %							
			БВР-О	СХ	СРК	СРК-ГД	ПР	ПТ	ПР*	ПТ*
Метан	3	0,48—0,5	0,7	3,7	5,5	7,5	3,3	1,2	0,3	0,7
	25	0,5—0,98	1,9	2,7	1,5	2,0	1,4	2,0	0,4	2,0
Этан	3	0,4—0,5	23,4	0,8	5,5	6,7	6,3	2,4	1,9	0,8
	18	0,5—0,98	1,7	2,6	1,3	1,4	0,9	1,4	0,5	1,7
Парафиновые $C_1 - C_{10}$	44	0,4—0,5	13,3	10,0	4,8	5,0	18,7	15,2	3,2	2,3
	247	0,5—0,98	2,4	1,9	1,5	1,6	2,0	1,8	1,1	1,4
Парафиновые $C_{11} - C_{20}$	11	0,4—0,5	—	—	25,6	26,2	59,6	54,2	9,9	16,0
	130	0,5—0,98	—	—	3,6	3,6	8,8	5,2	2,7	3,2
Нафтендовые $C_5 - C_8$	25	0,4—0,5	—	14,8	11,9	11,2	23,1	20,3	13,9	12,3
	146	0,5—0,98	—	2,6	2,0	2,0	2,4	2,6	2,2	2,4
Ароматические $C_6 - C_{10}$	21	0,4—0,5	—	15,9	7,4	7,1	22,1	19,0	8,8	6,8
	96	0,5—0,98	—	2,3	1,5	1,5	2,4	2,3	1,6	1,8

Примечание: ПВР-О—уравнение состояния Бенедикта, Вебба и Рубина с поправками Орая [2]; СХ—Старлинга и Хана [3, 4]; СРК—ГД—уравнение СРК с параметром m по формуле (9а) Грабоски и Дауберта [10]; ПР * - уравнение ПР с уточняющими формулами (11)- (13); ПТ *—уравнение ПТ с формулами (11) и (12).

резко возрастают. Улучшение описания линии насыщения уравнениями ПР и ПТ достигается видоизменением поправочной функции (T):

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \tau^n)]^2, \quad (11)$$

$$n = 0,5 + 10 \frac{-3}{(0,8 + \omega) \tau^5} \omega \quad (12)$$

Для уравнения ПР получено новое обобщение параметра m , улучшающее описание давления насыщения тяжелых углеводородов, без снижения точности по легким углеводородам:

$$m = 0,38214 + 1,4769\omega + 0,13449\omega^2. \quad (13)$$

Результаты уточнения уравнений ПР и ПТ показаны в табл.1 и на рис. 1.

Смеси. На примере смеси метан — сероводород рис.2 иллюстрирует возможности уравнений состояния в описании фазового состояния бинарных смесей, в том числе в критической области. Видно, что подбором соответствующего значения КПВ можно добиться удовлетворительного

Таблица 2. Коэффициенты формулы (15)

Растворитель метана j	a_{M-j}	b_{M-j}	δ_{M-j}	Растворитель метана j	a_{M-j}	b_{M-j}	δ_{M-j}
C_2H_6	0,004	0,4	0	C_8H_{18}	0,050	1,2	0
C_3H_8	0,015	1,0	0	C_9H_{20}	0,050	1,2	0
C_3H_{10}	0,015	1,2	0	$C_{10}H_{22}$	0,040	1,2	0
C_5H_{12}	0,030	1,2	0	CO_2	0,096	0,4	0,05
C_6H_{14}	0,043	1,2	0	H_2S	0,065	0,6	0,04
C_6H_{16}	0,037	1,2	0				

согласования расчетных и экспериментальных данных по составам фаз в широком диапазоне давлений. Существенные расхождения в составах фаз, рассчитанных по различным уравнениям, начинаются с приближением к критической точке. Как видно из рис. 2, наиболее близкие к экспериментальным данным значения даст уравнение ПР. Однако и это уравнение приводит к завышенному (на 0,7 МПа) критическому давлению смеси, если значение КПВ принимается неизменным (по данным [9], для смеси метан-сероводород $c_{ij}=0,07$).

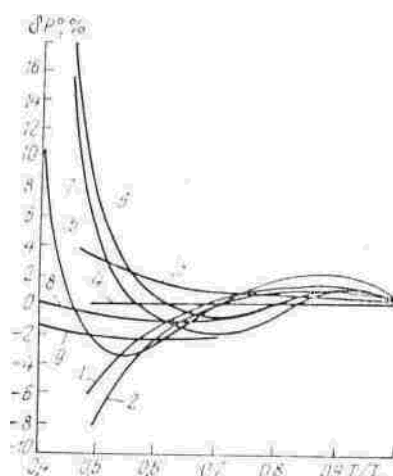


Рис. 1. Погрешности расчета давления насыщенных паров метана и н-гептана по уравнениям состояния: 1 - уравнение СРК, метан; 2 - уравнение СРК-ГД, метан; 3 - уравнение ПР, метан; 4 - уравнение ПР с формулами (11)—(13), метан; 5—уравнение СРК, уравнение н-гептан; 6 - уравнение ПР, н-гептан; 7 - уравнение ПТ, н-гептан; 8—уравнение ПР с формулами (11)—(13); 9 - уравнение ПТ с формулами (11)—(12).

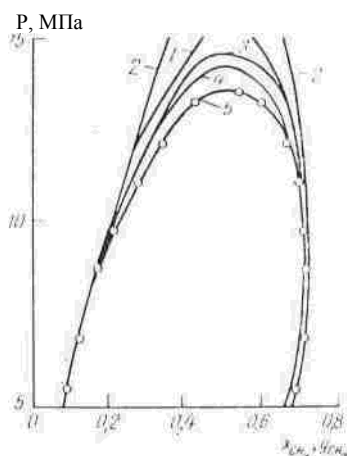


Рис. 2. Равновесные составы фаз смеси метан-сероводород при 277,6 К (Reamer, 1951): 1 - уравнение БВР-О ($M_{ij}=1,785$); 2 - уравнение СХ ($K_{ij}=0,05$); 3 - уравнения СРК и ПТ ($c_{ij}=0,08$); 4 - уравнение ПР ($c_{ij}=0,07$ [9]); 5— уравнение ПР с формулой (14); точки - экспериментальные данные.

С целью более широкого изучения влияния КПВ на точность описания уравнениями состояния фазового равновесия жидкость-пар нами получены массивы значений КПВ, соответствующие имеющимся в литературе таблицам экспериментальных данных о составах фаз бинарных смесей углеводородов, гелия, азота, диоксида углерода и сероводорода. Их анализ приводит к следующим общим выводам.

1. В области температур и давлений, значительно удаленной от критических точек ($P < 0,7P_k$ смеси, $T < 0,6 T_k$ растворителя), разброс значений КПВ уравнений СРК, ПР и ПТ для смесей метана с углеводородами $C_2 - C_{10}$ находится в пределах 0,03—0,05, что позволяет, приняв усредненные величины КПВ, выполнить описание растворимости метана в пределах отклонения от экспериментальных данных $\pm (6—10) \%$.

Таблица 3. Коэффициенты формулы (16)

Растворитель гелия	a_0	a_1	a_2	a_3	Примечание
Азот	0,72	0	$-0,14 \cdot 10^{-1}$	0	$T < 90$ К
	0,234	$0,54 \cdot 10^{-2}$	$-0,14 \cdot 10^{-1}$	0	$T > 90$ К
Метан	0,49	$0,33 \cdot 10^{-2}$	$0,785 \cdot 10^{-2}$	$-0,835 \cdot 10^{-4}$	
Этан	1,05	0	$-0,3 \cdot 10^{-1}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$T < 150$ К
	0,7	$0,23 \cdot 10^{-2}$	$-0,585 \cdot 10^{-1}$	$0,39 \cdot 10^{-3}$	$T > 150$ К
Пропан	1,2	0	0	0	
Изо-бутан	1,15	0	0	0	
Н-бутан	1,1	0	0	0	

Таблица 4. Коэффициенты формулы (17)

Растворитель гелия	Уравнение СРК		Уравнение ПТ	
	b_0	b_1	b_0	b_1
Азот	-0,12	0,002	-0,12	0,002
Метан	0,055	0,00055	0,1	0,00055
Этан	-0,13	0,0018	-0,21	0,0032
Пропан	-0,09	0,0015	0,11	0,0015
Изо-бутан и н-бутан	-0,105	0,00135	0,095	0,00135

Таблица 5. Значения КПВ для уравнения Пенга— Робинсона

Компонент	He	N_2	CO_2	H_2S	C_1	C_2	C_3	и- C_4
He	0	—*	—	—	—*	—*	1,2	1,15
N_2	—*	0	0	0,132	0,032	0,036	0,081	0,07
CO_2	—	0	0	0,112	—**	0,12	0,118	0,109
H_2S	—	0,132	0,112	0	—**	0,085	0,080	0,062

Компонент	н- C_4	и- C_5	н- C_5	н- C_6	н- C_7	н- C_8	н- C_9	н- C_{10}
He	1,1	1,16	1,18	1,26	1,34	1,41	1,48	1,54
N_2	0,078	0,081	0,083	0,089	0,100	0,105	0,110	0,114
CO_2	0,121	0,112	0,119	0,123	0,100	0,100	0,100	0,101
H_2S	0,073	0,060	0,060	0,073	0,057	0,038	0,04	0,032

*—КПВ рассчитываются по формуле (16). **—КПВ рассчитываются по формулам (14) и (15)

Таблица 6. Результаты сравнения расчетных и экспериментальных значений КФР (К) компонентов смеси метан-н-гексан

Температура, К	Давление, Мпа	K _{эксп} , K _{c1} , K _{c3}	Отклонения K _{расч} от K _{эксп}							
			БВР-О M _{ij} =2 [2]	СХ K _{ij} =0,05 [4]	СРК C _{ij} =0,036 [9]	СРК-ГД C _{ij} =0 [10]	ПР C _{ij} =0,03 [9]	ПТ C _{ij} =0,01 [8]	ПР (1) C _{ij} =0,043	ПР (2) C _{ij} =0,043
273,16	0,1731	99,41	-12,0	-15,7	-2,0	-14,2	-7,1	-1,9	-1,5	-1,0
		0,03605	+1,5	+1,0	+0,2	+0,3	+6,3	+4,9	+6,2	+2,8
	2,759	6,778	-11,0	-8,1	-3,3	-14,7	-7,7	-3,6	-3,0	-2,5
		0,005087	-3,9	-12,0	-0,6	+2,8	+10,0	+7,1	+8,5	+5,2
	6,895	2,989	-7,3	+4,4	-2,8	-13,3	-6,4	-3,7	-3,0	-2,5
		0,00802	-11,5	-31,8	-2,2	+7,4	+14,0	+10,2	+10,6	+7,4
	11,03	2,009	-2,3	+17,1	-0,8	-10,9	-4,1	-2,6	-2,1	-1,6
		0,02147	-20,1	-52,7	-5,8	+12,3	+13,0	+10,8	+8,9	+5,8
	18,27	1,165	+21,3	+58,4	+14,6	+1,1	+10,0	+8,8	+6,2	+7,3
		0,3301	-72,5	-92,1	-54,9	-16,0	-41,2	-35,2	-30,6	-35,0
223,15	0,1737	58,41	-30,6	-34,9	+0,3	-17,2	-7,1	-3,5	+0,2	+1,7
		0,001302	-17,0	-1,5	-4,0	-3,7	+11,3	+8,9	+11,1	-3,4
	2,759	4,358	-26,7	-19,7	-6,4	-21,3	-12,4	-10,2	-6,8	-5,5
		0,000317 9	-10,0	-12,6	+0,2	+9,3	+22,2	+18,2	+19,5	+4,8
	6,895	2,016	-14,4	+4,5	-4,7	-18,0	-9,6	-9,0	-6,8	-5,3
		0,002955	-27,7	-55,8	-18,1	+1,9	+4,7	+3,6	-0,3	-11,3
	11,03	1,326	+6,8	+37,7	+8,0	-7,6	+2,3	+1,3	-0,4	+2,0
		0,0617	-57,1	-89,5	-31,0	+41,2	-7,0	+5,4	+3,1	-13,2

Примечание: ПР(1) - уравнение ПР, записанное совместно с формулами (13)- (15); ПР(2) - уравнение ПР с формулами (11) - (15); критическое давление при 273,16 - 18,44 МПа, при температуре 223,15К - 12,44 МПа.

2. Систематические (регулярные) значительные изменения КПВ уравнении СРК, ПР и в особенности уравнения ПТ наблюдаются для смеси метана с тяжелыми углеводородами (рис. 3) и с приближением к критической области, а также для гелиевых смесей.

При $T > 0,6 T_k$ растворителя с повышением температуры значения КПВ растут, с повышением давления—уменьшаются, и в окрестности

критических точек становятся близкими к нулю. Такая зависимость КПВ от параметров состояния выражена в форме:

$$c_{M-j} = \delta_{M-j} - (\delta_{M-j} - \delta_{M-j,k}) d^V / d^L, \quad (14)$$

$$\delta_{M-j} = a_{M-j} + b_{M-j} (T / T_{k,j} - 0,6)^2, \quad (15)$$

где d^V / d^L - отношение массовых плотностей пара и жидкости, стремящееся к 1 с приближением к критической точке; $T_{k,j}$ - критическая температура растворителя; $\delta_{M-j,k}$ - КПВ в критической точке. В формуле (14) $\delta_{M-j} = a_{M-j}$ при $T / T_{k,j} \leq 0,6$.

Значения коэффициентов a_{M-j} , b_{M-j} и КПВ $\delta_{M-j,k}$ приведены в табл. 2. На рис. 2 показано уточняющее влияние формулы (14) на расчет равновесных составов пара и жидкости смеси метан - сероводород при повышении давления вплоть до критической точки.

Для смеси растворителей вместо $T_{k,j}$ принято $\sum T_{k,j} x_j M_j / \sum x_j M_j$ (x_j - мольная доля растворителя, M_j - его молекулярная масса).

Значения КПВ уравнения ПР для гелия аппроксимированы общей формулой:

$$c_{ij} = a_0 + a_1 T + a_2 P + a_3 P T. \quad (16)$$

Коэффициенты формулы (16) даны в табл. 3. Общий температурный интервал их использования - от 77 до 350 К.

Значения КПВ уравнений СРК и ПТ выше полученных по формуле (16) на величину

$$\Delta c_{ij} = b_0 + b_1 T. \quad (17)$$

Значения величин b_0 и b_1 приведены в табл. 4.

КПВ для смесей гелия получены при $P_k=0,227$ МПа, $\omega = -0,387$ [14] и при измененном оптимальном для обобщения данных о растворимости гелия значении $T_k = 4,45$ К. Кроме того, в уравнении ПТ для гелия $\xi_k = 0,3333$.

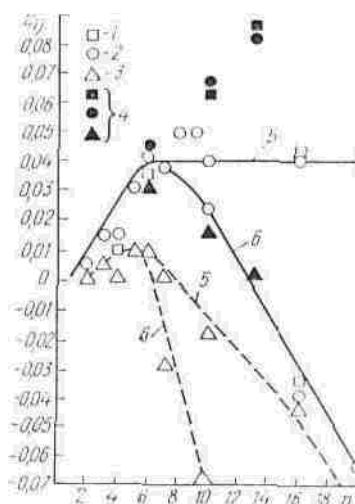


Рис. 3. Коэффициенты парного взаимодействия смесей метан - углеводороды в зависимости от числа атомов углерода n : 1 - уравнение СРК, растворители метана - углеводороды парафинового ряда; 2 - уравнение ПР для тех же растворителей; 3- уравнение ПТ; 4 - уравнения СРК, ПР и ПТ для растворителей - ароматических углеводородов; 5 - $T = 373 - 473$ К, $P < 5$ МПа (парафиновые растворители).

Рекомендуемые усредненные значения КПВ уравнения ПР для других пар веществ приведены в табл.5, для сероорганических соединений - в [15]. Для пар этана, пропана, бутанов и более тяжелых углеводородов введение КПВ, отличных от нуля (как предложено в [9], нецелесообразно, поскольку это приводит к ухудшению точности расчета фазового распределения указанных веществ в многокомпонентных системах. В табл. 6 сравнивается точность различных модификаций уравнения состояния на примере смеси метан- n -гексан [16]. Приводятся относительные отклонения расчетных значений коэффициентов фазового распределения (КФР) от экспериментальных:

$$K_i = y_i / x_i, \quad (18)$$

где y_i и x_i - равновесные концентрации компонента в паре и жидкости. Как видно из таблицы, расчет КФР по уравнению БВР-О приводит к серьезным отклонениям от экспериментальных данных при темпе-

Таблица 7. Результаты сравнения расчетных и экспериментальных значений коэффициента фазового распределения бинарных, тройных и многокомпонентных смесей

Смеси	Источник	Интервал температур, К	Интервал давлений, МПа	Число КФР	Средние отклонения $K_{расч}$ от $K_{эксп}$, %			
					БВР-0	СР К	СРК-ГД	СРК (1)
Гелий—азот	De Vaney, 1971	77—120	1,4—13,7	96	—	5,3	6,5	5,3
		77—120	1,4—13,7	96		5,2	5,9	5,2
Гелий—метан	Rhodes, 1971	94—184	6,9—26,2	35	—	4,6	4,5	4,6
		94—184	6,9—26,2	35		17,3	17,2	17,3
Гелий—этан	Никитина, 1970	113—273	0,5—11,8	86	—	8,1	9,3	8,1
		153—273	0,5—11,8	64		13,0	12,6	13,0
Гелий-н-бутан	Никитина, 1969	153—273	0,5—4,0	50	—	9,3	8,8	9,3
		213—273	0,5—4,0	33		6,7	6,6	6,7
Азот—метан	Stryjek, 1974	114—183	3,0—5,1	95	3,5	3,1	3,1	3,1
		114—183	3,0—5,1	95	1,8	2,9	3,1	2,9
Азот—этан	Stryjek, 1974	139—194	0,3—12,1	40	21,5	9,6	7,6	9,6
		139—194	0,3—12,1	40	11,2	22,2	25,3	22,2
Азот-н-декан	Azarnoosh, 1963	311—411	0,5—34,4	90	20,3	4,0	4,4	4,0
		-	-	-	—	—	—	—
Метан—диоксид углерода	Davelos, 1976	230—270	1,5—8,5	31	9,3	5,0	5,0	3,4
		230—270	1,5—8,5	31	5,9	2,7	3,3	2,5
Метан—этан	Wichterle, 1972	130—200	0,2—4,3	85	4,9	2,3	2,6	2,2
		144—200	0,2—4,3	81	12,1	8,6	9,0	8,6
Метан—пропан	Wichterle, 1972	130—214	0,2—6,5	73	11,6	3,1	3,8	3,0
		172—214	0,2—6,5	56	13,8	18,1	18,8	18,1
Метан—пропан	Reamer, 1950	294—344	1,4—8,3	20	2,6	4,1	8,8	3,1
		294—344	1,4—8,3	20	2,9	1,9	3,6	2,2
Метан-н-гептан	Reamer, 1956	278—511	1,4—24,1	88	10,8	3,0	7,3	2,6
		278—511	1,4—24,1	88	27,3	16,4	9,9	15,8
Метан-н-декан	Lin, 1979	423—583	2,7—19,0	28	11,4	6,7	10,0	6,0
		423—583	2,7—19,0	28	7,3	9,3	6,7	8,5
Метан-сероводород	Reamer, 1951	278—344	2,7—13,1	53	9,5	8,4	13,3	7,5
		278—344	2,7—13,1	57	4,9	2,3	4,0	1,9
Диоксид углерода-н-гептан	Kalra, 1978	311—477	0,2—13,3	60	5,6	2,8	2,7	2,8
		311-477	0,2—13,3	44	11,2	9,5	8,7	9,5
Сероводород-н-декан	Reamer, 1953	278—411	0,1—9,6	34	9,9	3,9	26,5	3,9
		411—4 11	1,4—9,6	7	33,4	26,8	3,9	26,8
Метан-этан-пропан	Wichterle, 1972	158—214	0,2—5,5	47	7,0	3,0	3,2	2,9
		158—214	0,2—5,5	47	6,2	7,0	7,5	6,9
		172—214	0,2—5,5	45	10,5	12,3	13,7	12,3
Метан—пропан- н-декан	Wiese, 1970	278—522	2,7—13,8	44	10,6	2,6	8,6	2,5
		278—522	2,7—13,8	44	4,0	4,7	3,8	4,6
		311—522	2,7—13,8	32	23,4	18,9	21,5	18,7
Азот - метан -диоксид углерода - этан - сероводород -пропан-н-пентан - н-гептан - н-декан	Jarborough, 1972	230—394	1,4—17,5	50	13,0	8,8	14,4	8,8
		230—394	1,4—17,5	50	8,9	8,9	4,5	7,9
		230—394	1,4—17,5	50	8,0	7,2	7,2	9,4
		230—394	1,4—17,5	50	5,1	9,6	3,8	3,8
		230—394	1,4—17,5	50	11,6	3,6	5,4	5,8
		230—394	1,4—17,5	50	7,7	5,6	5,7	5,5
		230—394	1,4—17,5	50	15,4	5,4	11,6	11,0
		255—394	1,4—17,5	41	12,7	13,	7,8	9,3
		283—344	1,4—17,5	35	32,6	5	23,4	28,1

						10, 4 22, 0		
Метан - этан - сероводород - пропан - н-пентан - н-гептан - н-декан	Jarborough, 1972	339—394 339—394 339—394 339—394 339—394 339—394	2,4—21,0 2,4—21,0 2,4—21,0 2,4—21,0 2,4—21,0 2,4—21,0	43 43 43 43 43 43	3,5 1,8 8,2 3,1 7,3 17,6 24,5	3,8 2,7 7,6 1,7 3,8 4,4 18, 2	8,2 3,0 7,7 1,8 3,5 4,3 15,7	3,9 3,4 7,6 2,6 3,3 9,3 17,3
Общее среднее отклонение К по всем компонентам и по всем смесям					10,7	7,5	7,8	7,3
Примечание. СРК-ГД - уравнение состояния СРК со значениями КПВ из [10; ПР-ГБ - уравнение состояния ПР со значениями КПВ из [9].]								

ратурах ниже 0,5 - 0,6 критической температуры растворителя. Еще большие погрешности имеет уравнение СХ, поэтому оно исключено из дальнейшего сравнения. Предложенные Грабоски и Даубертом изменения модели СРК приводят к увеличению отклонения КФР метана от экспериментальных данных. Уточнение расчета КФР растворителя при $T < 0,5 T_k$ с помощью поправки (12) происходит только при $P < 0,5 P_k$ смеси, так как при большем давлении погрешность расчета КФР меняет знак из-за неточности расчета летучести растворителя в паровой фазе.

В табл. 7 даны результаты сравнительной оценки точности рассмотренных моделей по достаточно представительному массиву экспериментальной информации, охватывающему технически важный для газопереработки и газодобычи интервал температур от 77 до 583 К и давления от 0,1 до 21—34 МПа. В сравнение не включались критические точки ($K_i = K_j = 1$) и КФР растворителей при $T < 0,45 T_k$ растворителя. Для каждого уравнения находили собственные оптимальные значения КПВ из условия минимума величины $\Sigma[(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2]_i$ (Δx и Δy - разности между расчетными и экспериментальными значениями x и y ; M — число экспериментальных точек). Отсюда можно сделать следующие выводы.

1. Современные модификации уравнения состояния Ван-дер-Ваальса обеспечивают ут меньшую, а в ряде случаев и большую точность, чем более сложные модели, базирующиеся на уравнении состояния Бенедикта, Вебба и Рубина, они легко распространяются на тяжелые углеводороды, малоисследованные вещества, неуглеводородные компоненты, критические области смесей.

2. Рассмотренные модификации уравнения состояния Ван-дер-Ваальса (Соава, Пенга-Робинсона, Патела-Тея) дают близкие результаты при небольшом преимуществе уравнения ПР.

3. Уравнение ПР, записанное совместно с представленными в этой работе уточняющими функциями и коэффициентами парного взаимодействия, может быть использовано в качестве единой модели фазовых превращений в процессах обогащения гелия, сжижения природного газа, получения легких углеводородов, фракционирования конденсата.

1. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии.—М.: Мир, 1989.—664 с.
2. Orye R.V. Prediction and correlation of phase equilibria and thermal properties with the BWR equation of state //Ind. Eng. Chem. Proc. Desig. and Develop.—1969.—Vol. 8, N 4— P. 579—588.
3. Starling K. E., Han M. S. Thermo data refined for LPG//Hydrocarbon proc.— 1972,— Vol. 51, N 5—P. 129—132.
4. Starling K. E., Han M. S. Thermo data refined for LPG//Ibid,—Vol. 51, N 6.— P. 107—115.
5. Lee B.I. Kesler M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three— parameter corresponding states // AIChE J.— 1975.—Vol. 21, N 3.—P. 510—527.

6. *Soave G.* Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state // Chem. Eng. Sci.— 1972.—Vol. 27, N 6.—P. 1197—1203.
7. *Peng D.-Y., Robinson D. B.* A new two-constant equation of state // Ind. Eng. Chem. Fundam.— 1976.— Vol. 15, N 1.—P. 59—64.
8. *Patel N. C., Teja A. S.* A new cubic equation of state for fluid and fluid mixtures // Chem. Eng. Sci.— 1982.— Vol. 37, N 3— P. 463—473.
9. *Гуревич Г. Р., Брусиловский А. И.* Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей.—М.: Недра, 1984.—264 с.
10. *Graboski M. S., Daubert T.E.* A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations // Ing. Eng. Chem. Proc. Design. and Develop.—1978.—V. 17, N 4.— P. 443—454.
11. *Сычев В.В., Вассерман А. А., Загорученко В. А.* Термодинамические свойства метана.— М.: Изд-во стандартов, 1979.—348 с.
12. *Сычев В. В., Вассерман А. А., Загорученко В. А.* Термодинамические свойства этана.—М.: Изд-во стандартов, 1982.—304 с.
13. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Физматгиз, 1963.—708 с.
14. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд.* Свойства газов и жидкостей.—Л.: Химия, 1982.— 591 с.
15. *Калашиников О. П.* Описание фазового распределения сероорганических соединений в средах углеводородов // Хим. технология.—1986.—№ 3.—P. 61—67.
16. *LZin Y.-N., Chen R. I. I., Chapplear P. S.* Vapor-liquid equilibrium of the methane-n-hexane system at low temperature // I. of Chem. Eng. Data.— 1977.—Vol. 22, N 4.