

О. В. Калашников, Ю. В. Иванов
 Институт газа АН Украины

Инженерные расчетные модели технологических сред газопереработки.

2. Калорические свойства

В сообщении [1] обсуждались модели фазового состояния смесей веществ, используемые для расчетов материальных балансов газопромысловых и газоперерабатывающих установок. Расчет тепловых балансов базируется на знании энтальпий газожидкостных смесей

$$H = H^L l + H^V (1 - l), \quad (1)$$

где l - доля жидкости в материальном потоке; H^L - энтальпия жидкости; H^V — энтальпия газа.

Величины H^L и H^V удобно находить по выражениям:

$$H^L = \sum H_i^0 x_i + \Delta H^L, \quad (2)$$

$$H^V = \sum H_i^0 y_i + \Delta H^V, \quad (3)$$

где, H_i - энтальпия i -го компонента в идеальном газе;

x_i , y_i - мольные доли i -го компонента в жидкости и газе; ΔH^L и ΔH^V - изотермические составляющие энтальпии жидкости и газа (остаточные энтальпии).

Величины H_i^0 (или изобарная теплоемкость идеального газа C_p^0) для компонентов природного газа известны с высокой точностью и аппроксимированы в зависимости от температуры [2]. Для газоконденсатных фракций предложены формулы в работах [3, 4].

Для расчета величин ΔH^L и ΔH^V широко используют уравнения состояния, рассмотренные в сообщении [1]: Бенедикта - Вебба - Рубина с поправками Орая (БВР-0) [5], Старлинга Хана (СХ) [6, 7], Ли— Кеслера (ЛК) [8], модификация Соава уравнения Редлиха—Квонга (СРК) [9], Пенга—Робинсона (ПР) [10], Патела—Тея (ПТ) [11].

В литературе отсутствует сравнительная оценка точности указанных уравнений, что затрудняет выбор их для практических расчетов. В настоящей работе восполняется этот пробел и приводятся поправки к уравнениям СРК, ПР и ПТ, уточняющие расчет энтальпии жидкости при низких температурах.

В основе процессов газопереработки лежит изменение агрегатного состояния веществ, поэтому важным является установление точности описания упомянутыми уравнениями теплот парообразования индивидуальных веществ и смесей. Следует обратить внимание и на температурные зависимости энтальпии индивидуальных веществ и смесей (теплоемкость), которые необходимы для определения тепловых нагрузок теплообменных аппаратов.

Индивидуальные вещества. В табл. 1,2 и на рис. 1 на примере n -гептана приведены отклонения значений теплот парообразования L и изобарной теплоемкости C_p^L , рассчитанных по различным уравнениям, от принятых в литературе данных [12]. Расчет выполнялся по выражениям:

$$L = \Delta H^V - \Delta H^L, \quad (4)$$

$$C_p^L = \partial H^L / \partial T. \quad (5)$$

Линии погрешностей, показанные на рис. 1 в интервале приведенных температур $T=0,4—0,95$, характерны и для других веществ. Из таблиц видно, что уравнения ПР и ПТ дают меньшие погрешности по теплотам парообразования по сравнению с уравнением СРК, последнее же имеет лучшую точность по теплоемкости при низких температурах. Уравнения БВР-0 и СХ приводят здесь к значительным погрешностям (при лучшей точности уравнения БВР-0 при температурах, близких к критической точке).

Для более точного расчета свойств чистых веществ в подкритической области ($0,9 < \tau < 1$) авторы [П] предложили поправочную формулу к расчетному критическому коэффициенту сжимаемости:

$$\zeta_k' = \zeta_k - 10 (\zeta_k - z_k) (\tau - 0,9), \quad (6)$$

где z_k - экспериментальное значение коэффициента сжимаемости в критической точке; τ - приведенная температура; ζ_k - расчетный критический коэффициент сжимаемости, выраженный через фактор ацентричности Питцера [11]; ζ_k' - уточненный расчетный критический коэффициент сжимаемости.

Использование формулы (6) снижает погрешности расчета величин L и C_p чистых веществ (см. табл. 1,2), однако, как показано ниже, ухудшает точность описания калорических свойств смесей.

Минимальные погрешности расчета калорических свойств получены в средней области приведенных температур. Резкий рост погрешностей наблюдается при $\tau > 0,9$ по теплотам парообразования и $\tau > 0,8$ по теплоемкости. Более важной для технологии является область с $\tau < 0,8-0,9$, причем по теплоемкости вплоть до точки плавления. Однако, если

Рис. 1. Погрешности расчета теплоты парообразования δL и изобарной теплоемкости δC_p^L жидкого н-гептана по уравнениям состояния: 1 - δL по уравнению СРК; 2 - δL по уравнению СРК с формулой (9); 3 - δC_p^L по уравнению СРК; 4 - δC_p^L по уравнению СРК с формулой (9); 5 - δL по уравнению ПР; 6 - δL по уравнению ПР с формулой (9); 7 - δC_p^L по уравнению ПР; 8 - δC_p^L по уравнению ПР с формулой (9).

Рис. 2. Изменение энтальпии смеси метан - этан при 6,32 МПа по уравнениям состояния: 1 — уравнение 1БВР-0; 2 — уравнение ПР.

Таблица 1. Отклонения (%) значений теплоты парообразования н-гептана, полученных по единым уравнениям состояния, от принятых в литературе [12]

Т, К	L , кДж/кг	БВР-О	СХ	СРК	ПР	ПТ (1)	ПТ (2)	СРК*	ПР*	ПТ*(1)	ПТ*(2)
223,15	396,5	+6,4	-2,3	+3,1	-0,1	+0,1	+0,1	+4,7	+2,0	+2,2	+2,2
253,15	383,1	-1,8	+0,5	+2,4	-0,4	-0,2	-0,2	+3,5	+1,0	+1,2	+1,2
303,15	360,6	-1,2	+0,3	+1,4	-0,9	-0,7	-0,7	+1,9	-0,2	+0,1	+0,1
383,15	310,0	-1,9	+0,2	+1,8	+0,5	+0,8	+0,8	+2,0	+0,7	+1,1	+1,1
423,15	278,7	-1,8	+0,2	+1,4	+0,5	+0,9	+0,9	+1,5	+0,7	+1,1	+1,1
473,15	224,3	-2,4	+1,3	+0,5	+0,4	+0,7	+0,7	+0,6	+0,4	+0,8	+0,8
513,15	159,2	-1,1	-3,2	-5,6	-5,0	-4,9	+1,4	-5,5	-5,2	-4,8	+1,4
* - уравнения состояния с поправочными функциями (7), (8); ПТ (1) - уравнения ПТ без поправки (6); ПТ (2) - уравнение ПТ с поправкой (6).											

по теплотам парообразования погрешности приемлемы для практических расчетов (в пределах $\pm 2-3\%$ при $0,5 < \tau < 0,9$, для метана при $T < 140$ К), то ошибки в расчете теплоемкости при $\tau < 0,5-0,6$ увеличиваются до 10-15%. Уменьшение их получено следующим видоизменением выражения для обобщенной поправочной функции к коэффициенту a уравнений СРК, ПР и ПТ:

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \tau^n)]^2, \quad (7)$$

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

где ω - фактор ацентричности Питцера; $d=0,25$ для уравнения ПР и ПТ, $d=0,5$ для уравнения СРК.

Производная коэффициента a по температуре, необходимая для расчета калорических свойств, записывается с учетом формул (7)–(8)

Таблица 2. Отклонения (%) значений изобарной теплоемкости жидкого н-гептана, полученных по единым уравнениям состояния, от экспериментальных данных [12]

Т, К	C_p эксп, кДж / (кг К)	БВР-О	СХ	СРК	ПР	ПТ (1)	ПТ (2)	СРК*	ПР*	ПТ*(1)	ПТ*(2)
223,15	2,034	+79,4	-45,7	-7,8	-10,7	-10,9	-10,9	-2,7	-4,2	-4,3	-4,3
253,15	2,097	+11,9	-16,1	-4,9	-7,6	-7,7	-7,7	-2,0	-3,9	-4,0	-4,0
303,15	2,260	-19,6	-2,1	-2,0	-4,3	-4,4	-4,4	-0,8	-2,8	-2,8	-2,8
383,15	2,620	+14,2	-1,0	+0,6	-1,2	-1,3	-1,3	+0,9	-0,8	-0,8	-0,8
423,15	2,830	+4,4	-1,2	+2,3	+0,6	+0,6	+0,6	+2,5	+0,8	+0,9	+0,9
473,15	3,135	+10,0	+1,5	+7,4	+5,8	+5,8	+5,8	+7,5	+5,9	+5,9	+5,9
513,15	3,558	+4,4	+38,6	+25,0	+22,6	+22,5	+8,0	+25,0	+22,7	+22,0	+8,1

Примечание. То же, что в табл. 1.

Таблица 3. Сравнение точности расчета теплот парообразования индивидуальных углеводородов по различным модификациям уравнений состояния при $0,4 < \tau < 0,9$

Углеводороды	Число точек	Средние отклонения $L_{расч.}$ от $L_{лит.}$ [12], %								
		БВР-0	СХ	СРК	ПР	ПТ(1)	СРК*	ПР*	ПТ*(1)	ПТ*(2)
Парафиновые $C_1 - C_{10}$	229	2,1	1,1	1,3	1,2	1,1	1,6	1,0	0,9	
Парафиновые $C_{11} - C_{20}$	20	—	—	2,1	4,0	4,5	2,5	3,2	3,2	
Нафтеновые $C_5 - C_8$	145	—	1,7	1,4	2,0	1,8	1,7	1,5	1,6	
Ароматические $C_6 - C_{10}$	103	—	1,1	0,9	1,5	1,3	1,9	1,5	1,7	

* То же, что и в табл. 1.

Т а б л и ц а 4. Сравнение точности расчета теплоемкости индивидуальных жидких углеводородов

по различным модификациям уравнений состояния

Углеводороды	Интервал	Число точек	Средние отклонения $L_{расч.}$ от $L_{лит.}$ [12], %							
			БВР-0	СХ	СРК	ПР	ПТ(1)	СРК*	ПР*	ПТ*(1)
Парафиновые $C_1 - C_{14}$	0,4-0,5	66	40,9	25,9	5,0	7,9	7,5	2,1	3,6	3,5
	0,5-0,9	98	13,4	4,4	4,6	4,3	4,9	3,6	3,4	4,0
Нафтендовые $C_5 - C_8$	0,4-0,5	23	-	15,6	9,3	12,5	13,0	5,0	3,0	3,7
	0,5-0,9	15	-	4,0	5,2	8,2	8,7	2,8	2,8	3,4
Ароматические $C_6 - C_8$	0,4-0,5	9	-	19,1	6,9	10,0	11,1	1,8	2,1	1,4
	0,5-0,9	6	-	4,8	6,1	9,1	9,7	3,9	4,2	4,9

Примечание. Для нафтендовых и ароматических углеводородов в уравнениях ПР* и ПТ* (1)

$$n = 0,5 + 10^{-2} \frac{\omega}{(0,25 + \omega) \tau^2}$$

Таблица 5. Результаты расчета интегральных теплот парообразования смесей веществ.

Смесь, мольные доли	P, Мпа	$T_{кип}$, К	$T_{рос}$, К	$L_{жидк}$ кДж/Кг	Отклонения $L_{расч}$ от $L_{эсп}$, %									
					БВР-0	СХ	СРК	ПР	ПТ(1)	ПТ(2)	СРК*	ПР*	ПТ*(1)	ПТ*(2)
Метан—этан (0,477—0,523) [13]	1,72	183,7	235,5	497,2	-2,6	+1,7	+2,7	+1,3	+1,8	+3,1	+2,7	+1,0	+1,7	+3,4
	3,45	212,9	256,9	403,3	-2,3	+2,7	+1,5	+0,5	+0,6	+3,1	+1,4	+0,1	+0,6	+3,4
	5,17	236,9	263,3	237,9	+8,0	+14,6	+7,8	+7,3	+8,2	+12,4	+9,0	+6,5	+6,8	+11,9
Метан—этан (0,777—0,223) [13]	1,72	169,7	212,5	474,9	+2,0	+3,3	+3,2	+1,8	+2,2	+1,5	+3,2	+1,6	+2,2	+1,6
	3,45	192,9	229,4	387,2	-0,6	+3,4	+0,3	-1,0	-0,7	+5,2	+0,3	-1,1	-0,7	+5,2
Метан—этан—пропан (0,853-0,09-0,057) [13]	1,72	166,8	228,7	527,9	+1,9	+0,2	0,0	-1,1	-0,8	-1,3	+0,1	-1,4	-0,6	-1,2
	3,45	189,3	233,2	390,7	+4,9	+6,6	+3,6	+2,5	+2,9	+8,9	+3,6	+2,2	+2,9	+8,9
Метан—пропан (0,23—0,77) [14]	1,38	199,8	301,5	563,0	+1,0	+1,5	+2,2	+0,6	+1,1	+2,0	+2,4	+0,5	+1,4	+2,3
	2,76	242,0	328,7	482,6	+0,4	+1,2	+1,5	+0,3	+0,6	+1,5	+1,6	+0,1	+0,8	+1,6
	4,14	281,5	344,3	366,0	0,0	+3,3	+1,6	+0,6	+0,8	+0,9	+1,6	+0,4	+0,9	+1,0
	5,51	312,0	354,3	244,0	+0,9	+6,5	+0,1	-0,4	-0,3	-1,0	+0,1	-0,5	-0,2	-1,0

Таблица 6. Результаты сравнения расчетных и экспериментальных значений изобарной теплоемкости смеси метан—этан—пропан при давлении 3,45 Мпа

Т, К	Агрегатное состояние	Ср, кДж/ (кг К)	Погрешность расчета по уравнениям состояния, %									
			БВР-О	СХ	СРК	ПР	ПТ(1)	ПТ(2)	СРК*	ПР*	ПТ*(1)	ПТ*(2)
122	Жидкость	3,08	+34,5	+9,1	+1,4	-4,5	+0,2	+0,2	+2,6	-2,6	+1,9	+1,9
144	То же	3,216	+2,6	-5,9	+2,7	-2,3	+1,7	+1,7	+3,3	-1,5	+2,6	+2,6
172	»	3,586	+17,6	-6,7	+6,9	+2,8	+6,3	-40,7	+7,2	+3,1	+6,3	-40,4
183	»	4,020	+6,3	+6,0	+6,9	-3,3	+6,6	-33,9	+7,0	+3,3	+6,6	-33,7
255	Газ	2,660	-2,6	-3,9	-6,4	-6,5	-6,8	-3,5	-6,4	-6,5	-6,8	-3,5
283	То же	2,397	+1,8	+1,1	+0,2	+0,1	-0,3	-0,3	+0,2	+0,1	-0,3	-0,3
311	»	2,359	+1,8	+1,3	+1,1	+1,1	+0,8	+1,7	+1,1	+1,1	+0,8	+1,7
339	»	2,414	0,0	-0,1	-0,1	-0,3	-0,3	-0,3	-0,1	-0,3	-0,3	-0,3
366	»	2,471	20,5	-0,7	-0,7	-0,5	-0,8	-0,8	-0,7	-0,5	-0,8	-0,8
394	»	2,523	-0,1	-0,1	+0,2	+0,2	0,0	0,0	+0,2	+0,2	0,0	0,0
422	»	2,576	+0,7	+0,7	+1,2	+1,2	+1,2	+1,2	+1,2	+1,2	+1,2	+1,2

Примечание. Состав смеси, % (мольн.) : метан - 85,3, этан - 9, пропан - 5,7 [13].

в следующем виде:

$$\frac{da}{dT} = -2 a_k \left[n - \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot \omega}{(d + \omega) \tau^3} - \ln \tau \right] m \tau^n \alpha^{0,5} / T \quad (9)$$

где a_k — коэффициент уравнений СРК, ПР и ПТ, определяемый по критическим параметрам.

В табл. 1, 2 и на рис. 1 показаны погрешности расчета величины C_p^L н-гептана при использовании поправочных функции (7) - (8). При $\tau = 0,4$ они снижаются с 9—12 до 3—4 %. Средние погрешности расчета L по уравнениям ПР и ПТ в интервале приведенных температур 0,5—0,9 сохраняются на прежнем уровне, погрешности же уравнения СРК растут во всем этом диапазоне. Следует заметить, что увеличение погрешности расчета L при низких приведенных температурах, соответствующих в процессах испарения — конденсации глубокому вакууму, не имеет существенного значения для практических расчетов, так как газопереработка ведется в основном при избыточных давлениях.

В табл. 3, 4 приведены средние абсолютные отклонения расчетных значений L и C_p^L от принятых в литературе по трем основным группам углеводородов.

Смеси. Проверка точности рассмотренных уравнений состояния применительно к расчету калорических свойств газожидкостных смесей выполнена по экспериментальным данным для смесей метана, этана и пропана.

В табл. 5 приводятся результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных по интегральным теплотам парообразования смесей метан—этан, метан—пропан и метан—этан—пропан; в табл. 6 — по изобарной теплоемкости смеси метан—этан—пропан. Видно, что применительно к смесям обсуждаемые уравнения состояния имеют примерно тот же порядок погрешностей, что и по индивидуальным веществам, за исключением уравнения ПТ с поправочной функцией (6), которая приводит к значительным отклонениям от экспериментальных данных для жидкостей с растворенным газом. Поэтому при использовании уравнения ПТ для смесей эту функцию не следует включать в расчет.

Представляют интерес расчетные данные по изменению энтальпии смеси вдоль критической изобары, то есть в области, где наблюдаются максимальные ошибки расчета калорических свойств чистых веществ. Такие данные (ΔH) приведены в табл. 7 и на рис. 2 для смеси метан—этан. Видно, что хотя в районе критической температуры (255—277 К) появились заметные расхождения с экспериментальными данными [13] (причем, уравнение БВР дает наименьшие отклонения), все же для всего взятого температурного перепада, включающего критическую область, расчетные разности энтальпий близки к опытным.

Результаты проведенной в настоящей работе проверки точности уравнений состояния приводят к следующим выводам:

1. Для расчета калорических свойств газожидкостных углеводородных смесей, так же как и при расчете фазовых превращений в газопереработке, предпочтительно использовать современные модификации урав-

Таблица 7. Изменение энтальпии смеси метан—этан (47,7—52,3% (мольн.)) по критической изобаре (6,32 МПа)

Т, К	$\Delta H_{эксн.}$ кДж/кг [13]	$\Delta H_{hfex.}$, кДж/кг		Т, К	$\Delta H_{эксн.}$ кДж/кг [13]	$\Delta H_{hfex.}$, кДж/кг	
		БВР-О	ПР*			БВР-О	ПР*
199,82	0	0	0	266,48	296,0	312,3	329,5
210,93	34,7	31,7	35,1	277,59	381,1	395,9	410,7
222,04	70,9	65,1	73,0	288,71	442,2	445,1	458,0
233,15	109,7	101,4	114,8	299,82	488,2	484,6	496,4
244,26	153,7	144,0	162,7	310,93	524,0	519,7	529,7
255,37	210,0	210,4	230,8	322,04	553,5	552,2	562,0

нения состояния Ван-дер-Ваальса (Соава, Пенга - Робинсона, Патела - Тея), причем из последних небольшое преимущество имеют уравнения ПР и ПТ.

2. Уравнение ПР с уточняющими формулами, представленными в настоящей работе, может быть использовано в качестве единой термодинамически согласованной модели для расчета как материальных, так и тепловых балансов широкого круга процессов газопереработки с изменением агрегатного состояния веществ (ректификация, абсорбция, испарение - конденсация смесей веществ).

3. При необходимости проведения уточненных расчетов в критической области для определения калорических свойств углеводородных смесей рекомендуется использовать уравнение состояния Бенедикта, Вебба и Рубина.

1. *Калашиников О. В., Иванов Ю. В.* Инженерные расчетные модели технологических сред газопереработки. 1. Фазовое состояние жидкость-пар //Хим. технология.— 1990.— № 6.— С. 28—36.
2. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей.—Л.: Химия, 1982.— 591 с.
3. *Kesler M.G., Lee B.I.* Improve prediction of enthalpy of tractions // Hydrocarbon proc.— 1976.—Vol. 55, N 3.—P. 153—158.
4. *Калашиников О. В., Иванова Е.Н.* Определение калорических свойств углеводородов C₃-C₂₂ и их фракций в нефти и газовом конденсате //Хим. технология.—1984.— № 5.— С. 44—45.
5. *Orye R. V.* Prediction and correlation of phase equilibria and thermal properties with the BWR equation of state //Ind. Eng. Chem. proc. design and develop.—1969.— Vol. 8. N 4.—P. 579—588.
6. *Starling K.E., Han M.S.* Termo data refined for LPG //Hydrocarbon proc.—1972.— Vol. 51, N 5.—P. 129—132.
7. *Starling K. E., Han M. S.* Termo data refined for LPG //Ibid.—Vol. 51. N 6.— P. 107—115.
8. *Lee B. I., Kesler M. G.* A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states //AIChE J.— 1975.—Vol. 21, N, 4.—P. 510—527.
9. *Soave G.* Equilibrium constants from a modifical Redlich-Kwong equation of state, // Chem. Eng. Sci.— 1972.—Vol. 27, N 6.—P. 1197—1203.
10. *Peng D.-Y., Robinson D. B.* A new two-constant equation of state //Ind. Eng. Chem. Fund.— 1976.—Vol. 15, N1.—P. 59—64.
11. *Patel. N. C., Teja A. S.* A new cubic equation of state for fluid mixtures //Chem. Eng. Sci.— 1982.—Vol. 37, N 3.— P. 463—473.
12. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Физматгиз, 1963—708 с.
13. *Smoothed* experimental enthalpy data for four mixtures : three methane — ethane binary mixtures and ternary mixture with propane / J. E. Powers, A. W. Furtade, R. Kant, A. Kwan // J. Chem. Eng. Data.— 1979.—Vol. 24, N1.—P. 46—67.
14. *Yasavage V.F., Katz D.L., Powers T.E.* Experimental determinations of several thermal properties of a mixture containing 77 mole % propane in methane // Ibid.— 1969.—Vol. 14. N 2.—P. 137—149.