

О. В. Калашников, Ю. В. Иванов

Институт газа АН Украины, г. Киев

Инженерные расчетные модели технологических сред газопереработки. 3. Плотность газовых и жидких смесей

Плотность принадлежит к числу важнейших характеристик веществ. Для определения плотности газовых и жидких смесей углеводородов предложено большое число расчетных методов, однако в литературе почти отсутствуют сравнительные оценки их точности. Важно, в частности, установить точность расчетных методов в области насыщенного состояния газовых смесей, поскольку именно такие состояния характерны для процессов добычи, сбора, обработки и разделения природных газов.

Одним из наиболее широко известных уравнений состояния является уравнение Бенедикта, Вебба и Рубина (БВР), предложенное для описания термодинамических свойств газовых и жидких смесей легких углеводородов и некоторых других веществ [1]. В [2] сопоставлялась точность уравнений состояния БВР и Загорученко [3,4]. Для сравнения использовались экспериментальные данные по объемам насыщенных паров смесей метан—пропан, метан—н-пентан, этан—пропилен и этан — н-бутан. В интервале давлений от 0,4 до 6,9 МПа средние отклонения рассчитанных объемов от экспериментальных составили: по уравнению БВР - от 0,8 до 1,1, по уравнению Загорученко - от 1,1 до 1,9 %. По результатам сравнения сделан вывод о предпочтительности уравнения БВР, поскольку оно обеспечивает лучшую точность расчета плотности газовых смесей без необходимости получения сведений о так называемых функциях или коэффициентах парного взаимодействия в отличие от уравнения Загорученко.

Для определения плотности смесей широкого состава, включающих малоисследованные вещества, предложены обобщенные методы. Обобщение уравнения БВР выполнили Старлинг и Хан (СХ) [5], Ли и Кеслер (ЛК) [6] и др. Одновременно с работами по обобщению уравнения БВР уточнялось известное универсальное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. К одной из последних модификаций его относится уравнение состояния Пателя—Тея (ПТ) [7]. Представляет практический интерес сравнение точности указанных обобщенных уравнений. Важен также вопрос, как обобщение уравнения БВР сказалось на точности расчета плотности. Заметим, что авторы [5] обсуждают применимость своего уравнения для углеводородов от метана до ундекана. Нами выяснено, что уравнение Старлинга—Хана может быть распространено и на более тяжелые углеводороды, если действительные значения критической плотности, фигурирующие в уравнении, заменить на соответствующие им «эквивалентные» величины, вычисляемые по формуле (в ПС ГазКондНефть эта формула уточнена и распространена на фракции с $t_{кип}$ до 700^0 C – О.К.):

$$D_{кр} = (95,266 - 0,24293 T_n + 338,54\rho_4^{20}) / M, \quad (1)$$

где $D_{кр}$ - «эквивалентная» критическая плотность углеводорода или приравненной к нему фракции конденсата (нефти) (кмоль/м³) с нор-

Таблица 1. Результаты сравнения стандартных [9] и рассчитанных по уравнению состояния БВР и обобщенным уравнениям плотности газообразного метана

Число точек	T, К	P, МПа	Средние отклонения $D_{расч}$ от $D_{станд}$				Максимальные отклонения $D_{расч}$ от $D_{станд}$			
			БВР	СХ	ЛК	ПТ	БВР	СХ	ЛК	ПТ
23	140-90	0,1-3	0,5	0,4	0,5	0,6	-1,8	-1,8	-1,5	-1,8
10	200	0,1-20	0,8	0,3	0,4	1,5	-2,5	-0,6	-0,7	-6,9
10	250	0,1-20	0,2	1,0	0,4	1,2	-0,6	-3,6	-0,9	-4,3
50	300-500	0,1-20	0,3	0,7	0,5	0,5	+0,4	-3,7	-1,2	-2,6
8	200	30-100	1,9	0,5	1,7	2,8	-2,3	-1,0	-2,3	+3,4
8	250	30-100	0,6	1,1	0,9	2,6	-1,0	-1,5	-1,6	+3,7
24	300-500	30-100	1,1	3,8	0,5	2,4	+2,0	-6,2	+1,2	+4,2

Таблица 2. Результаты сравнения рассчитанных и экспериментальных [8] значений плотности (D) жидких углеводородов при $\tau < 0,9$

Углеводороды	Число точек	Средние отклонения $D_{расч}$ от $D_{станд}$				
		БВР	СХ	ЛК	ПТ	СХ
Парафиновые C ₁ - C ₁₀	224	2,5	1,6	1,9	2,1	1,1
Парафиновые C ₁₁ - C ₂₀	148	—	—	3,3	2,6	0,6
Нафтеновые C ₅ - C ₇	35	—	—	0,3	1,8	0,3
Ароматические C ₆ - C ₁₀	66	—	—	3,1	2,1	1,2

Примечание. Дана приведенная температура; СХ *—уравнение СХ с «эквивалентными» значениями критической плотности.

Таблица 3. Погрешности расчета объемов насыщенной газовой смеси метан-н-гептан [10]

T, К	P, МПа	y ₁ , % моль,	V _{эксп.} , м ³ /кмоль	δ, %			
				БВР	СХ	ЛК	ПТ
277,59	1,38	0,9964	1,622	-0,1	-0,2	+1,0	-0,1
	6,89	0,9966	0,2833	0,0	-0,5	+0,5	+0,1
	17,24	0,9780	0,09397	+2,2	+5,4	+0,1	+3,9
	20,68	0,9530	0,08031	-0,1	+2,3	-4,5	+0,6
377,59	1,38	0,8940	2,184	+1,6	1,5	+2,7	+1,4
	6,89	0,9558	0,424	+0,6	+0,7	+0,8	+0,6
	17,24	0,9280	0,1593	+1,1	+3,3	-0,5	+0,8
	20,68	0,8864	0,1283	+1,8	+4,5	-3,7	+0,6
477,59	6,89	0,693	0,4800	+1,8	+1,8	+1,6	0,0
	10,34	0,694	0,3058	+2,4	+2,8	-0,9	+0,2

Таблица 4. Погрешности расчета объемов насыщенной жидкости смеси метан-н-гептан [10]

T, К	P, МПа	y ₁ , % моль,	V _{эксп.} , м ³ /кмоль	δ, %			
				БВР	СХ	ЛК	ПТ
277,59	1,38	0,0753	0,1364	+0,8	+0,2	+0,4	+0,7
	6,89	0,3215	0,1135	+0,9	-0,6	-1,5	+0,9
	17,24	0,6373	0,0858	+0,7	-2,1	-3,1	+0,7
377,59	1,38	0,1494	0,1602	+2,9	-0,4	-4,7	-0,8
	6,89	0,2410	0,1415	+2,8	-1,1	-0,5	+0,2
	17,24	0,5450	0,1144	+3,0	0,0	-3,2	+2,2
477,59	1,38	0,0132	0,2072	+0,2	-2,7	+0,1	+0,3
	6,89	0,2290	0,1909	+0,8	+0,8	-4,0	+3,5

мальной температурой кипения T_n (К), относительной плотностью ρ_4^{20} (г/см³) и молекулярной массой M .

Формула (1) применима в интервале T_n от 309 до 750 К. Выяснено также, что точность уравнения СХ может быть повышена и для легких углеводородов, если произвести корректировку значений критической плотности, то есть так же, как и для тяжелых углеводородов, заменить их на «эквивалентные» величины: CH_4 —9,91; C_2H_6 —6,68; C_3H_8 —4,88; *изо*- C_4H_{10} —3,85; *н*- C_4H_{10} —3,885; *изо*- C_5H_{12} —3,22 кмоль/м³.

Получены следующие величины средних отклонений $D_{расч}$ от $D_{эксп}$ (%) (рассчитанных и экспериментальных [8] значений плотности пара) (157 точек) индивидуальных углеводородов C_1 — C_8 на линии насыщения: БВР—1,8; СХ—1,8; ЛК—1,6; ПТ—2,0. В табл. 1—2 представлены результаты сравнения уравнений БВР, СХ, ЛК и ПТ по данным для индивидуальных веществ, в табл. 3—6 представлены данные для смесей.

Они дают основания для следующих выводов. Для определения плотности газовых смесей рекомендуется использовать уравнение состояния Бенедикта—Вебба—Рубина, если для всех входящих в смесь компонентов имеются коэффициенты этого уравнения (углеводороды C_1 — C_{10} , N_2 , CO_2 , H_2S). В случае присутствия в газовой смеси компонентов, на которые уравнение БВР не распространено (например, сероорганические соединения, углеводороды, представленные в виде

Состав смесей №№ 1—4 (моль/моль) для табл. 5 приведен ниже:

Состав смесей	1	2	3	4
Азот	0,0302	0,00478	-	-
Метан	0,7227	0,80324	0,7743	0,8097
Диоксид углерода	0,03015	0,00188	-	-
Этан	0,04551	0,06024	0,0574	0,0566
Сероводород	0,03001	-	0,0296	-
Пропан	0,02474	0,03066	0,0299	0,0306
н-пентан	0,05205	0,04381	0,0466	0,0457
н-гептан	0,0365	0,03108	0,0359	0,033
н-декан	0,02814	0,02431	0,0263	0,0244

Таблица 5. Экспериментальные [11] и рассчитанные значения объемов многокомпонентных газовых смесей

Смесь	T, К	P, МПа	V _{эксп} , м ³ /кмоль	V _{расч} , м ³ /кмоль				Погрешность, №			
				БВР	СХ	ЛК	ПТ	БВР	СХ	ЛК	ПТ
1	338,71	22,62*	0,09469	0,09717	0,09742	0,0885	0,09487	+2,6	+2,8	-6,5	+0,2
	338,71	25,82	0,8816	0,09068	0,09067	0,0832	0,08878	+2,8	+2,8	-5,6	+0,7
2	310,93	21,8*	0,08628	0,08418	0,08772	0,0811	0,08652	-2,4	+1,6	-6,0	+0,3
	310,93	24,7	0,08136	0,07979	0,08265	0,0773	0,08185	-1,9	+1,6	-5,0	+0,6
3	338,71	21,75*	0,1003	0,09755	0,1005	0,0913	0,09762	-2,7	+0,2	-9,0	-2,7
	338,71	26,48	0,0904	0,08795	0,09009	0,0831	0,08812	-2,7	-0,3	-8,1	-2,5
4	366,45	21,63*	0,1134	0,1150	0,1208	0,1102	0,1160	+1,4	+6,5	-2,8	+2,3
	366,45	26,52	0,0990	0,1002	0,1054	0,0962	0,1012	+1,2	+6,4	-2,8	+2,2

Примечание. * - давление обратной конденсации.

Состав смесей №№ 1—9 (моль/моль) для табл. 6 приведен ниже:

Состав смесей	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Азот	-	-	-	-	0,0046	-	-	0,0121	0,011
Метан	0,979	0,6571	0,5117	0,1479	0,9847	0,8463	0,7452	0,8707	0,6815
Этан	0,021	0,3429	-	-	0,0054	0,0865	0,1333	0,0746	0,1716
Пропан	-	-	0,4829	-	-	0,0328	0,0642	0,0186	0,1009
Изо-бутан	-	-	-	-	-	0,0146	0,0275	0,0016	0,0150
Н-бутан	-	-	-	0,8521	0,0053	0,0096	0,0152	0,0121	0,0181
Изо-пентан	-	-	-	-	-	0,0050	0,0098	0,0053	0,0013
Н-пентан	-	-	-	-	-	0,0050	0,0049	0,0050	0,0006

Таблица 6. Результаты сравнения рассчитанных и экспериментальных [12] значения плотности жидких смесей легких углеводородов

Смесь	T, К	Число точек	Средние отклонения $D_{расч}$ от $D_{станд}$, %				
			БВР	СХ	ЛК	ПТ	СХ
1	98-128	13	1,0	1,7	0,6	1,6	0,3
2	92-170	28	2,6	1,4	1,3	1,2	0,8
3	94-167	26	5,1	2,7	2,3	0,3	1,4
4	132-262	13	3,3	1,1	1,4	0,8	1,4
5	96-128	13	0,9	1,5	0,5	1,4	0,2
6	96-128	13	3,9	2,4	1,7	1,3	1,1
7	96-128	13	5,6	2,9	2,5	1,0	1,5

8	94-139	14	2,7	2,3	1,3	1,5	0,9
9	96-128	13	5,5	3,0	2,6	1,2	1,5
Средние отклонения по всем смесям, %		176	3,4	1,9	1,6	1,0	1,1

фракций), для расчета плотности может быть использовано уравнение состояния Пателя - Тея. Плотность жидкостей (индивидуальных веществ и смесей, в том числе газонасыщенных) рекомендуется находить по уравнению состояния Старлинга—Хана (с корректировками, приведенными в настоящей работе). Применимость уравнения СХ ограничивается температурами, не превышающими $0,95 T_{кр}$ (критических температур веществ).

Литература

1. *Orye R.V.* Prediction and correlation of phase equilibria and thermal properties with the BWR equation of state // *Ind. Eng. Chem. Design. and Develop.*— 1969.— Vol. 8, N 4.— P. 579—588.
2. *Клименко А. П., Калашиников О. В.* Описание углеводородных газовых насыщенных смесей некоторыми уравнениями состояния // *Алгоритмизация расчета процессов и аппаратов химических производств, технологии переработки и транспорта нефти и газа на ЭЦВМ.* — Киев: Наук. думка, 1969. — С. 72—81.
3. *Загорученко В. А.* Исследование термодинамических свойств и составление диаграмм состояния природных газов и их основных компонентов применительно к задачам компрессорного машиностроения: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук.— Баку, 1965—40с.
4. *Теплотехнические расчеты процессов транспорта и регазификации природных газов / В.А.Загорученко, Р. Н. Бикчентай, А. Д. Вассерман и др.*—М.: Недра, 1980.—320с.
5. *Starling K. E., Han M. S.* Thermo data refined for LPG // *Hydrocarbon proc.*— 1972.— Vol. 51, N 5.—P. 129—132.
6. *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.
7. *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.
8. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей.— М.: Физматгиз, 1963.—708с.
9. *Метан жидкий и газообразный.* Таблицы стандартных справочных данных.— М.: Изд. стандартов, 1982.—11 с.
10. *Reamer H., Sage B., Lacey W.* Volumetric and phase behaviour of the methane-n-heptane system // *Chem. and Eng. Data Series.*— 1956.—Vol. 1, N 1.—P.29—42.
11. *Jarborough L.* Vapor-liquid equilibrium data for multicomponent mixture containing hydrocarbon and non-hydrocarbon components // *AIChE J.*—1972.—Vol 17, N 2— P. 129—133.
12. *Orrit J.E.* Orthobaric liquid densities of natural-gas-component mixtures // *Fluid phase equilibria.*— 1983.—Vol. 12, N 3.— P. 253—281.