

Вопросы адекватности теплофизической базы программных систем HYSYS, PRO-2 и ГазКондНефть. 6. Дополнительные сравнения расчетных и экспериментальных данных по взаимной растворимости компонентов промышленных технологических сред.

Калашников О.В. Иванов Ю.В.

Институт газа НАН Украины, г. Киев

Для смесей углеводородов, воды, метанола и гликолей выполнена проверка точности различных модификаций уравнений состояния, включенных в программы HYSYS и PRO-2. Подтвержден ранее сделанный вывод о предпочтительности использования ПС ГКН (<http://gascondoil.com>) для моделирования газонефтепромысловых установок.

В работе [1] при сравнении точности описания фазовых равновесий углеводородов, воды, метанола и гликолей с помощью известных программных комплексов было выбрано кубическое уравнение состояния Пенга-Робинсона (PR) [2], как наиболее широко используемое при технологических расчетах нефтегазовых производств. Сделан вывод, что в программной системе ГазКондНефть (ПС ГКН) это уравнение лучше адаптировано к указанным смесям. В программах HYSYS и PRO-2 имеются и другие модификации уравнений PR и Соава-Редлиха-Квонга (SRK) [3]: Стрижека-Вера (PR-SV) [4], Кабади-Даннера (SRK-KD) [5], Хурана-Видала (PR-HV и SRK-HV) [6], Панагиотопулоса-Рейда [7] (PR-PR, SRK-PR) и его модификации (PR-MPR, SRK-MPR), фирмы Sim-Sci (SRK-SS).

Последние версии HYSYS дополнены новыми модификациями кубического уравнения состояния: Тву и соавторов (PR-Twu, SRK-Twu) [8] и Тву-Сима-Тассоне (CEOS/A^Е и TST) [9].

В [8] для α -функции уравнений SRK и PR используется модель Питцера:

$$\alpha(T) = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}). \quad (1)$$

При $\tau < 1$

$$\alpha^{(0)} = \tau^{-0.171813} \exp(0.125283 (1 - \tau^{1.77634})) \quad (2)$$

$$\alpha^{(1)} = \tau^{-0.607352} \exp(0.511614 (1 - \tau^{2.20517})) \quad (3)$$

При $\tau > 1$

$$\alpha^{(0)} = \tau^{-0.792615} \exp(0.401219 (1 - \tau^{-0.99262})) \quad (4)$$

$$\alpha^{(1)} = \tau^{-1.98471} \exp[0.024960 (1 - \tau^{-9.98471})], \quad (5)$$

где τ - приведенная температура.

В модификации авторов [9] используется следующее видоизменение 2-х-параметрического кубического уравнения состояния:

$$P = RT/(V-b) - a/(V+3b)/(V-0,5b). \quad (6)$$

В настоящем сообщении для проверки точности перечисленных расчетных моделей взяты те же экспериментальные и литературные данные, что и в статье [1]. В последующих сравнительных таблицах приводятся наиболее точные расчетные данные, полученные по программам HYSYS и PRO-2, с указанием соответствующей расчетной модели. В примечаниях к таблицам приводятся отклонения от экспериментальных данных других моделей.

Таблица 1. Экспериментальные (Katz, 1964) и расчетные данные по растворимости метана в воде при 10 МПа

Т, С	% (мольн.) метана в воде				Отклонения от эксп. данных, %		
	Эксп.	HYSYS CEOS/ A^E ¹	PRO-2 SRK- MPR ¹	ГКН	HYSYS CEOS/ A^E	PRO-2 SRK- MPR	ГКН
25	0.18	0.29	0.000025	0.183	+61.1	-100.0	-1.7
40	0.15	0.23	0.000086	0.145	+53.3	-99.9	-3.3
80	0.12	0.17	0.000670	0.119	+41.7	-99.4	-0.8
100	0.12	0.17	0.001600	0.128	+41.7	-98.6	+6.7

Примечание: 1 - В программах PRO-2 и HYSYS выбраны термодинамические пакеты, дающие наиболее близкие к фактическим данным результаты. Модели PR-SV, PR и PRTwu в HYSYS дают при 25 С соответственно 0.0%, 0.00003% и 0.000035%. Модели PR-NV и PR в PRO-2 – 17.7% и 0.00003%.

Таблица 2. Литературные и расчетные данные по содержанию метанола в природном газе (95% мол. метана).

Т, С	Р, МПа	% (мол.) метанола в газе				Отклонения от литер. данных, %		
		Литер. данные (Истомин, 1987)	HYSYS CEOS/ A^E	PRO-2 SPK- SS	ГКН	HYSYS CEOS/ A^E ¹	PRO-2 SPK- SS ²	ГКН
-20	4.9	0.052	0.046	0.050	0.052	-11.5	-3.8	0.0
	10	0.093	0.074	0.109	0.081	-20.4	+17.2	-12.9
	14.7	0.150	0.131	0.245	0.136	-12.7	+63.3	-9.3
	20	0.210	0.239	0.452	0.200	+13.8	+115.2	-4.8

20	4.9	0.49	0.48	0.511	0.487	-2.0	+4.3	-0.6
	10	0.46	0.52	0.579	0.475	+13.0	+25.9	+3.3
	14.7	0.53	0.66	0.850	0.577	+24.5	+60.4	+8.9
	20	0.60	0.90	1.280	0.726	+50.0	+113.3	+21.0

Примечания: 1 - модель PR-SV дает отклонения от +3.8% to 226%, SRK-KD от -6.1% до +103.3%, PR от +3.8% до +226.2%, SRK-Twu, PR-Twu, TST от +16% до +220%;
2 – модель SRK (модиф. Panag.-Reid) дает отклонения от – 11.0% to – 44.3%, PR от – 3.8% до +115.2%.

Таблица 2.3 Растворимость метанола в нестабильном конденсате (при концентрации метанола в воде 50% и молекулярной массе нестабильного конденсата 90)

Т, С	Литер. данные (Истомин, 1987)	HYSYS (PR-SV)	PRO-2 (SRK-SS)	ГКН	Отклонения от литер. данных, %		
					HYSYS (PR-SV) ¹	PRO-2 (SRK-SS) ²	ГКН
-20	0.22	0.76	0.59	0.24	+245.5	+168.2	+9.1
-10	0.41	0.99	0.77	0.38	+141.5	+87.8	-7.3
0	0.63	1.25	0.99	0.57	+98.4	+57.1	-9.5
10	1.0	1.54	0.99	0.85	+54.0	-1.0	-15.0

Примечания: 1 - модель PR дает отклонения от +96 % до +450 %, SRK-KD от +290 % до +1000 %; PR-Twu, SRK-Twu, TST, CEOS/A^E – выше +370 %;
2 - модель SRK-MPR дает отклонения до – 100 %, PR-MPR от +300 % до +700 %, PR - до +1100 %.

Таблица 2.4 Растворимость воды в жидких углеводородах

Система	Т, С	% (мол.) воды в углеводородной фазе				Отклонения от эксп. данных, %		
		Эксп. (Griswold, 1942)	HYSYS (SRK-KD)	PRO-2 (SRK-SS)	ГКН	HYSYS KD ¹	PRO-2 SRK-SS ²	ГКН
Вода-октан	10	0.056	0.022	0.031	0.055	-60.7	-44.6	-17.8
	37.8	0.2	0.084	0.1	0.19	-58.0	-50.0	-5.0
Вода-тяжелая фракция нефти (M=434)	124	2.52	1.43	2.8	2.1	-43.2	+11.1	-16.7
	189	9.53	5.8	10.8	9.4	-39.1	+13.3	-1.4

Примечания: 1 – Модель PR дает отклонения от -25.4% до -60.7%, PR-SV от – 27.2% до -66.1%, PR-Twu, SRK-Twu, TST от – 60% до -90%, CEOS/A^E - до +1000%;
2 – Модель SRK-MPR дает отклонения от +12.7% до – 44.6%, PR от – 8.2% до -50.0%.

Таблица 2.5 Экспериментальные (Yooyama, 1988) и расчетные данные о растворимости метана в ДЭГе при температуре 25 С

P, МПа	% (мольный) метана в ДЭГе				Отклонения от эксп. данных, %		
	Эксп.	HYSYS TST	PRO-2 SRK-SS	ГКН	HYSYS TST ¹	PRO-2 SRK-SS2	ГКН
3	0,959	0,96	3,4	1,06	0.0	+254.5	+10.5
5	1,66	1,5	5,4	1,65	-9.6	+225.3	-0.6
8	2,48	2,18	7,9	2,42	-12.1	+218.5	-2.4

Примечания: 1 – модель PR-Twu дает отклонения от -7% to -18%, SRK-Twu от -12% до -21%, CEOS/A^E от +230% до +250%, PR от +230% до 260%, PR-SV от +450% до +500%, SRK-KD от +170% до +200%;

2 – модель SRK-MPR дает отклонения от 140% до 170%, PR от – 220% до +260%.

Таблица 3.1 Экспериментальные (Morrison, 1990) и расчетные данные по относительной летучести метанола (T= 361 К, P=0.101 МПа).1

Содержание NaCl в воде, % (мол.)	Содержание метанола в воде, % (мол.)	Эксп.	PRO-2 ¹ SRK-MPR	ГКН	Отклонения, % (PRO-2, SRK-MPR) ²	Отклонения, % (ГКН)
0	10.7	6.8	6.4	6.0	-5.9	-11.8
2.9	10.2	8.7	15.0	8.1	+72.4	-6.9
4.3	10.0	9.5	21.4	8.9	+125.3	-6.3
5.8	9.7	10.7	29.3	9.7	+173.8	-9.3
7.1	9.5	11.5	37.1	10.3	+222.6	-10.4

Примечания : 1 – В ПС HYSYS вода без учета минерализации .

2 – SRK-KD, SRK-SS и др. модели приводят к более высоким отклонениям от эксп. данных.

Таблица 3.2 Экспериментальные (Katz, 1959) и расчетные данные по влагосодержанию метана, г/м3 (T= 313 К)

P, МПа	% (масс.) CaCl ₂ в воде	Эксп.	ГКН
1	0	5,74	5,84
	20 ¹	4,85	4,5
10	0	0,81	0,81
	20 ¹	0,68	0,62

Примечание: 1 - В ПС HYSYS и PRO-2 расчет не предусмотрен.

Выводы

1. Расчетные модели, включенные в ПС HYSYS и PRO-2, не доведены до уровня достоверности, необходимого для надежного расчета взаимной растворимости фаз промышленных газоконденсатных смесей, контактирующих с минерализованной водой, метанолом и гликолями.
2. Выполненные сравнения ПС ГКН с новыми модификациями уравнений, включенными в ПС HYSYS, показали лучшие результаты, полученные по ПС ГКН. Это подтверждает ранее сделанный вывод о предпочтительности использования ПС ГКН для моделирования процессов промышленной подготовки природного газа и нефти к транспорту.

Список литературы

1. Калашников О.В., Иванов Ю.В., Будняк С.В. Вопросы адекватности теплофизической базы программных систем HYSYS, PRO-2 и ГазКондНефть. // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2. Смесии углеводородов, воды, метанола и гликолей. - 2000.- № 1.- С. 31-35.
2. Peng D.-Y., Robinson D. B. A new two-constant equation of state // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1976. – Vol. 15, № 1. – P. 59 – 64.
3. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state // Chem. Eng. Sci. – 1972. – Vol. 27, № 6. – P. 1197 – 1203.
4. Stryjek R., Vera J. H. PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures // Can. J. Chem. Eng. – 1986. – Vol. 64. - P. 323 – 333; PRSV – An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. - P. 334-340; PRSV2: A cubic of equation of state for accurate vapor-liquid equilibria calculations. - P. 820-826.
5. Kabadi V. N., Danner R. P. A Modified Soave-Redlich-Kwong Equation of State for Water-Hydrocarbon Phase Equilibria // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.- 1985. – Vol. 24(3). - P.537-541.
6. Huron M.J, Vidal J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly nonideal mixtures // Fluid Phase Equilibria. – 1979. – Vol. 3. P. 255-271.
7. Panagiotopoulos A. Z., Reid R. C. A new mixing rule for cubic equations of state for highly polar asymmetric systems // ACS Symp. Ser. 300. – 1986. - American Chemical Society, Washington, DC. - P.71-82.
8. Twu C.H., Coon J.E., Cunningham J.R. A new generalized alpha function for a cubic equation of state. Part 1. Peng-Robinson equation // Fluid. Phase. Equilib. – 1995. – Vol. 105. – P. 49 – 61.
9. Twu, C.H., Sim, D..W. and Tassone V., An extension of CEOS/A^E zero-pressure mixing rule for an optimum two-parameter cubic equation of state // Presented at the third Joint China/USA Chemical Engineering Conference in Beijing, China, September 25-28, 2000.