

Расчет 2-фазного равновесия пар-жидкость смеси заданного состава

1. Постановка задачи

Заданы давление p , температура T и компонентный мольный состав смеси z_1, \dots, z_N . Требуется определить мольные доли V, L и составы паровой y_i и жидкой x_i ($i = \overline{1, N}$) фаз, на которые разделяется исходная смесь при заданных термобарических условиях. Таким образом, требуется определить значения $2N+2$ переменных. Соответствующая система $2N+2$ уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} f_{i,L} - f_{i,V} = 0, & i = \overline{1, N} \\ x_i L + y_i V - z_i = 0, & i = \overline{1, N} \\ L + V = 1 \\ \sum_{i=1}^N y_i - 1 = 0, \end{cases} \quad (1.1)$$

В системе (1.1) первые N уравнений описывают условия термодинамического равновесия – равенство летучестей компонентов в сосуществующих паровой и жидкой фазах. Следующие N уравнений описывают материальный баланс компонентов в фазах. Летучести компонентов в паровой $f_{i,V}$ и жидкой $f_{i,L}$ фазах рассчитываются на основе известных термодинамических соотношений с использованием уравнений состояния фаз.

Алгоритм расчетов

1. Задают исходную информацию: критические температуру T_c и давление p_c , а также ацентрический фактор ω для каждого компонента рассматриваемой системы; состав смеси в мольных долях; рабочее давление p температуру T .

2. Для каждого компонента смеси определяют значения параметров уравнения состояния Z_c^* , Ω_c , ψ на основе табл. 1.1.

Таблица 1.1

Значения параметров уравнения состояния для компонентов нефтегазоконденсатных систем

Вещество	Z_c^*	Ω_c	ψ
<i>Азот</i>	0.34626	0.75001	0.37182
<i>Диоксид углерода</i>	0.31933	0.75282	0.74212
<i>Сероводород</i>	0.30418	0.78524	0.38203
<i>Метан</i>	0.33294	0.75630	0.37447
<i>Этан</i>	0.31274	0.77698	0.49550
<i>Пропан</i>	0.31508	0.76974	0.53248
<i>изо-Бутан</i>	0.30663	0.78017	0.63875
<i>н-Бутан</i>	0.31232	0.76921	0.57594
<i>C₅₊ высшие</i>	(см. 1.2)	0.75001	(см. 1.3)

Отличительная особенность нефтегазоконденсатных систем – присутствие в их составе множества углеводородов различного строения (парафиновых, нафтеновых, ароматических), каждый из которых имеет в молекуле более четырех атомов углерода. Совокупность этих углеводородов принято называть "группа C₅₊ высшие". Учитывая количество и разнообразие углеводородов данной группы, значения параметров уравнения состояния для этих веществ представлены не в виде табличных значений, а рассчитываются по универсальным корреляционным зависимостям. В этих зависимостях параметром, характеризующим индивидуальные свойства вещества, принят

ацентрический фактор Питцера ω . Значения Z_c^* и ψ вычисляют следующим образом:

$$Z_c^* = 0,3357 - 0,0294\omega \quad (1.2)$$

$$\psi = \begin{cases} 1,050 + 0,105\omega + 0,482\omega^2, & \omega < 0,4489 \\ 0,429 + 1,004\omega + 1,561\omega^2, & \omega \geq 0,4489 \end{cases} \quad (1.3)$$

Отметим, что при $\omega = 0,4489$ оба выражения в (1.3) дают значение ψ равное 1.194.

Для парафиновых углеводородов от н-пентана до н-эйкозана оптимальные значения Ω_c составляют от 0,755 (для н-пентана) до 0,75 (для н-нонана и высших). На основе этих результатов значение Ω_c принято равным 0.75001 для всех веществ группы C_{5+} высшие.

3. Рассчитывают значения коэффициентов уравнения состояния α , β , σ , δ по (1.4) – (1.7).

$$\alpha = \Omega_c^3, \quad (1.4)$$

$$\beta = Z_c^* + \Omega_c - 1 \quad (1.5)$$

$$\sigma = -Z_c^* + \Omega_c(0,5 + (\Omega_c - 0,75)^{0,5}) \quad (1.6)$$

$$\delta = -Z_c^* + \Omega_c(0,5 - (\Omega_c - 0,75)^{0,5}) \quad (1.7)$$

Затем вычисляют величины a , b , c , d для **каждого компонента смеси** по выражениям (1.8), (1.9), (1.10), (1.11), (1.12), (1.13). В уравнении (1.10) вместо коэффициента m используют параметр ψ .

$$a_i = a_{c_i} \cdot \alpha_i(T_r, \omega), \quad (1.8)$$

где

$$a_{c_i} = \alpha \cdot R^2 T_{c_i}^2 / p_{c_i} \quad (1.9)$$

$$\alpha_i(T_r, \omega) = (1 + m(1 - \left(\frac{T}{T_{c_i}}\right)^{0,5}))^2 \quad (1.10)$$

$$b_i = \beta R T_{c_i} / p_{c_i} \quad (1.11)$$

$$c_i = \sigma R T_{c_i} / p_{c_i} \quad (1.12)$$

$$d_i = \delta R T_{c_i} / p_{c_i} \quad (1.13)$$

4. Рассчитывают начальные приближения значений коэффициентов распределения компонентов смеси по формуле (1.14) с использованием выражения (1.15).

$$K_i = p_{Si}(T)/p \quad (1.14)$$

т. е. при принятых предположениях коэффициент распределения зависит только от общего давления и давления насыщенного пара чистого i -го компонента при данной температуре.

Значения коэффициентов распределения, рассчитываемые с использованием выражения (1.14), называют идеальными константами равновесия. Они применяются как начальные приближения коэффициентов распределения при решении задач расчета парожидкостного равновесия многокомпонентных систем. Например, если для упругости насыщенных паров использовать формулу

$$p_{Si}(T) = \exp\left(5.373(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{Ci}}{T}\right)\right) p_{Ci} \quad (1.15)$$

то, подставив ее в уравнение (1.14) и зная такие характеристики веществ, как ацентрический фактор ω , критическая температура T_C и давление p_C , можем рассчитать идеальные константы равновесия.

5. Решают уравнение фазовых концентраций (1.16) и определяют мольную долю паровой фазы V смеси z_i , при найденных значениях K_i .

$$F(V) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{V(K_i - 1) + 1} = 0 \quad (1.16)$$

В зависимости от значения корня функции $F(V)$ получают следующие критерии фазового состояния смеси состава z_i , соответствующие заданным коэффициентам распределения.

1. $V < 0$. Этот случай соответствует однофазному ненасыщенному жидкому состоянию. $F(V) < 0$ и, следовательно, необходимым критерием того, что при заданных значениях коэффициентов распределения смесь находится в ненасыщенном жидком состоянии является выполнение условия

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i < 1. \quad (1.17)$$

2. $V = 0$. Этот случай соответствует насыщенному жидкому состоянию (точка кипения). $F(0) = 0$. Имеем следующее необходимое условие однофазного насыщенного жидкого состояния:

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i = 1. \quad (1.18)$$

3. $0 < V < 1$. Этот случай соответствует двухфазному парожидкостному состоянию. $F(0) > 0$, $F(1) < 0$. Следовательно, необходимые условия двухфазного состояния имеют вид:

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i > 1; \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} > 1. \quad (1.19)$$

4. $V = 1$. Этот случай соответствует однофазному насыщенному паровому (газовому) состоянию (точка росы). $F(1) = 0$. Отсюда следует необходимое условие существования смеси в насыщенном паровом (газовом) состоянии

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} = 1. \quad (1.20)$$

5. $V > 1$. Этот случай соответствует однофазному ненасыщенному газовому состоянию. $F(1) > 0$. Отсюда вытекает необходимое условие существования смеси в ненасыщенном газовом состоянии

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i}{K_i} < 1. \quad (1.21)$$

Подчеркнем, что полученные критерии идентификации фазового состояния смеси являются необходимыми, но не достаточными. Критерии (1.18), (1.19), (1.20) являются достаточными только в том случае, если коэффициенты распределения соответствуют составам равновесных фаз, т. е. тем составам, при которых летучести каждого компонента в паровой и жидкой

фазах равны. Неравенства (1.17) и (1.21) используются только как вспомогательные критерии в процессе решения задач расчета давления начала кипения и давления начала конденсации многокомпонентной системы методом последовательных приближений. Очевидно, что входящие в неравенства (1.17) и (1.21) значения коэффициентов распределения не могут соответствовать равновесным составам фаз, так как эти неравенства являются критериями однофазного ненасыщенного состояния смеси, т. е. того состояния, при котором фазовое равновесие невозможно.

6. Пусть N -компонентная смесь состава z_i разделилась на паровую фазу состава y_i и находящуюся с ней в равновесии жидкую фазу состава x_i . Мольная доля паровой фазы равна V , а жидкой фазы – L . Запишем уравнение материального баланса для i -го компонента смеси

$$x_i L + y_i V = z_i. \quad (1.22)$$

Поскольку $L + V = 1$, то заменим в уравнении (1.22) L на $(1 - V)$. Кроме того, учтем определение (1.23)

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \quad (1.23)$$

и заменим y_i на произведение $z_i K_i$. Тогда из уравнения (1.22) получим

$$y_i = \frac{z_i K_i}{V(K_i - 1) + 1}. \quad (1.24)$$

Уравнение (1.24) называют уравнением фазовой концентрации компонентов смеси. Оно позволяет определить мольные доли компонентов в паровой фазе смеси состава z_i при заданных значениях коэффициентов распределения K_i и известном значении мольной доли паровой фазы V .

7. По составу паровой фазы вычисляют коэффициенты уравнения состояния a_m , b_m по следующим формулам

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j a_{ij}, \quad (1.25)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j b_{ij}, \quad (1.26)$$

где a_{ij} , b_{ij} – перекрёстные коэффициенты.

Исходя из молекулярной теории газов, при вычислении перекрестных коэффициентов, отражающих взаимодействие молекул, используют среднее геометрическое правило смешения, а характеризующих собственный объем молекул – среднее арифметическое правило смешения:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}; \quad b_{ij} = 0.5(b_i + b_j) \quad (1.27)$$

Тогда получаем так называемые "правила Лоренца-Бертло":

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j a_{ij} = \left(\sum_{i=1}^N y_i a_i^{0.5} \right)^2, \quad (1.28)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N y_i b_i. \quad (1.29)$$

Перекрестный коэффициент a_{ij} , отражающий влияние взаимодействия молекул, представляет собой среднюю геометрическую величину коэффициентов чистых компонентов i и j смеси. Однако среднее геометрическое правило смешения в общем случае является приближенным. Поэтому при проведении инженерных расчетов в выражение, определяющее коэффициент a для смеси, вводят эмпирические коэффициенты c_{ij} , уточняющие влияние парного взаимодействия молекул компонентов i и j и получившие название коэффициентов парного взаимодействия. В этом случае перекрестный коэффициент

$$a_{ij} = (1 - c_{ij}) \sqrt{a_i a_j}. \quad (1.30)$$

Этот способ был предложен Зудкевичем и Иоффе. Введение коэффициентов c_{ij} существенно повышает точность расчета парожидкостного равновесия с применением уравнения состояния.

В табл.1.2 приведены рассчитанные значения c_{ij} для азота, сероводорода, диоксида углерода и н-алканов от метана до н-декана включительно. Обратим внимание, что $c_{ij} = c_{ji}$. Кроме того, $c_{ii} = 0$. Поэтому табл.1.2 является полной для всевозможных бинарных смесей указанных

веществ. Для пар н-алканов значения коэффициентов c_{ij} равны нулю, если каждый из н-алканов тяжелее н-бутана. (в таблице приведены значения 0,005. Можно использовать и их).

Таблица 1.2

Значения коэффициентов парного взаимодействия c_{ij} в (1.30) для уравнения состояния Пенга – Робинсона

Компонент i	Компонент j						
	N_2	CO_2	H_2S	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n-C_4H_{10}$
N_2	0	0	0.130	0.025	0.010	0.090	0.095
CO_2		0	0.135	0.105	0.130	0.125	0.115
H_2S			0	0.070	0.085	0.080	0.075
CH_4				0	0.005	0.010	0.010
C_2H_6					0	0.005	0.010
C_3H_8						0	0
$n-C_4H_{10}$							0
$n-C_5H_{12}$	0.100	0.115	0.070	0.030	0.010	0.020	0.005
$n-C_6H_{14}$	0.110	0.115	0.070	0.030	0.020	0.005	0.005
$n-C_7H_{16}$	0.115	0.115	0.060	0.035	0.020	0.005	0.005
$n-C_8H_{18}$	0.120	0.115	0.060	0.040	0.020	0.005	0.005
$n-C_9H_{20}$	0.120	0.115	0.060	0.040	0.020	0.005	0.005
$n-C_{10}H_{22}$	0.125	0.115	0.055	0.045	0.020	0.005	0.005

Очевидно, что при использовании уравнения состояния Ван-дер-Ваальсового типа в обобщенной форме (1.31) (v – мольный объем)

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{(v + c)(v + d)} \quad (1.31)$$

коэффициенты c_m, d_m вычисляют аналогично выражению (1.29):

$$c_m = \sum_{i=1}^N y_i c_i, \quad (1.32)$$

$$d_m = \sum_{i=1}^N y_i d_i. \quad (1.33)$$

Уравнение состояния (1.31) можно записать также в кубическом относительно мольного объема виде:

$$v^3 + \left(c + d - b - \frac{RT}{p}\right)v^2 + \left(\frac{a}{p} - bc + cd - bd - \frac{RTd}{p} - \frac{RTc}{p}\right)v - \left(bcd + \frac{RTcd}{p} + \frac{ab}{p}\right) = 0. \quad (1.34)$$

Введем обозначения

$$A_m = \frac{a_m p}{R^2 T^2}, B_m = \frac{b_m p}{RT}, C_m = \frac{c_m p}{RT}, D_m = \frac{d_m p}{RT}, B_i = \frac{d_i p}{RT}, C_i = \frac{c_i p}{RT}, D_i = \frac{d_i p}{RT} \quad (1.35)$$

представим уравнение состояния относительно z -фактора (фактор сжимаемости) $z = \frac{PV}{RT}$:

$$z^3 + (C + D - B - 1)z^2 + (A - BC + CD - BD - D - C)z - (BCD + CD + AB) = 0 \quad (1.36)$$

8. Решают уравнение (1.36). Коэффициенту сверхсжимаемости (z -фактору) паровой фазы соответствует **максимальный** из положительных действительных корней.

9. По формуле (1.37) рассчитывают $\ln(f_{i,v})$ логарифм летучести компонентов в паровой фазе ($i = \overline{1, N}$).

$$\ln(f_{i,v}) = \ln(y_i p) - \ln(z - B_m) - \frac{A_m}{C_m - D_m} \left(\frac{2 \sum_{j=1}^N y_j a_{ij}}{a_m} - \frac{c_i - d_i}{c_m - d_m} \right) \ln \left(\frac{z + C_m}{z + D_m} \right) + \frac{B_i}{z - B_m} - \frac{A_m}{C_m - D_m} \left(\frac{C_i}{z + C_m} - \frac{D_i}{z + D_m} \right). \quad (1.37)$$

10. Находят по формуле (1.38) мольные доли компонентов смеси в жидкой фазе.

$$x_i = \frac{Z_i}{V(K_i - 1) + 1} \quad (1.38)$$

11. По составу жидкой фазы вычисляют коэффициенты уравнения состояния аналогично п.7, заменяя y_i на x_i .

12. Решают уравнение (1.36). Коэффициенту сверхсжимаемости (z -фактору) жидкой фазы соответствует **минимальный** из положительных действительных корней.

13. По формуле (1.37) рассчитывают $\ln(f_{i,L})$ логарифм летучести компонентов в жидкой фазе ($i = \overline{1, N}$).

14. Корректируют значения коэффициентов распределения по формуле

$$K_i^{(m)} = K_i^{(m-1)} f_{i,L}/f_{i,V}, (i = \overline{1, N}), \quad (1.39)$$

где m – номер итерации.

15. Проверяют неравенство

$$\left| \frac{f_{i,L}}{f_{i,V}} - 1 \right| > \varepsilon, (i = \overline{1, N}), \quad (1.40)$$

где ε – точность соблюдения равенства летучести (обычно $\varepsilon = 10^5$).

Если условие (1.40) соблюдается хотя бы для одного компонента, то возвращаются к п.5. В противном случае система (1.1) решена, и рассчитанные составы паровой y_i и жидкой x_i , фаз являются равновесными.

$i=1$ $i=1$ $i=1$

Рассмотрим поведение функции $F(V)$, стоящей в левой части уравнения (5.8), при всех возможных значениях параметров V . Эта функция имеет разрывы в точках $V_i = 1/(1 - K_i)$, которые показаны на рис. 5.2. Точки V_i^- соответствуют "легким" компонентам, а V_i^+ — "тяжелым". В интервалах между разрывами функция $F(V)$ монотонно

убывает, так как $dF/dV < 0$ (см. формулу (5.9)). Отрезок $(0; 1)$, на котором параметр V имеет физический смысл, лежит внутри интервала, границами которого являются точки V^- и V^+ :

$$V^- = \max V_i^- = 1/(1 - \max K_i) < 0, \quad (5.56)$$

$$V^+ = \min V_i^+ = 1/(1 - \min K_i) > 0. \quad (5.57)$$

Поскольку функция $F(V)$ внутри $(V^-; V^+)$ непрерывна и монотонна, то уравнение (5.8) в этом интервале имеет единственный корень V , возможно отрицательный или превышающий 1.

Расчет летучести можно проводить лишь в том случае, если вычисленные на каждой итерации составы фаз имеют физический смысл, т.е. $0 < x_i^{(m)} < 1$, $0 < y_i^{(m)} < 1$ (m — номер итерации). Покажем, что при вычислении составов фаз по уравнениям фазовых концентраций (5.6), (5.7) эти условия всегда выполняются. Для этого разделим числитель и знаменатель правой части выражения (5.6) на $(1 - K_i)$ и полученное выражение перепишем с учетом обозначения $V_i = 1/(1 - K_i)$. В результате получим следующее равенство:

$$x_i = z_i V_i / (V_i - V).$$

Если $K_i > 1$, то $V_i < 0$; $(V_i - V) < 0$, так как $V > V^-$. Если $K_i < 1$, то $V_i > 0$; $(V_i - V) > 0$, так как $V < V^+$. Следовательно, при любых значениях K_i (кроме $K_i = 1$, но этот случай особый) значение $x_i > 0$ ($i = \overline{1, N}$). Поскольку $K_i > 0$, то и значение $y_i = K_i x_i > 0$ ($i = \overline{1, N}$). Поскольку V является корнем уравнения

(5.8) и $\sum_{i=1}^N z_i = 1$, справедливы следующие равенства:

$$\sum_{i=1}^N x_i - 1 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{z_i}{V(K_i - 1) + 1} - z_i \right] = -V \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)}{V(K_i - 1) + 1} = -VF(V) = 0 \quad (5.58)$$

