Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

(ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

УДК 66.011

ПИШ-НИР-2022-002

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИШИнЭС

Д.т.н., профессор

В.А. Першуков

« » 2023 г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Актуализация методики расчета энтальпии для повышения точности расчета и поиск методики по энтропии

по теме:

СОЗДАНИЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

(Июль 2023)

Грант Передовые инженерные школы

(соглашение 075-15-2022-1146 от 07.07.2022)

Проект Национального исследовательского

Томского политехнического университета

ПИШ-НИР-2022-002

Руководитель проекта

директор ИШПР \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ А.С. Боев

Научный руководитель НИР,

профессор ОХИ ИШПР \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Е.Н. Ивашкина

Томск 2023

**СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ**

Исполнитель:

магистрант

ОХИ ИШПР 25.07.2023 М.Ю. Патрихин

**РЕФЕРАТ**

Отчет 16 с., 1 таблица, 1 рисунок, 2 использованных источника.

ЭНТАЛЬПИЯ, УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ, ПЕНГ РОБИНСОН, ЭНТРОПИЯ.

Актуализирован расчет трехфазного равновесия по уравнению состояния Пенга-Робинсона и методика расчета энтальпии потока, что привело к повышению точности и стабильности расчета, а также возможности расчета процесса дросселирования.

Проведен литературный обзор методик расчета энтропии по уравнению состояния Пенга Робинсона.

**СОДЕРЖАНИЕ**

[1 Повышение точности расчета трехфазного равновесия по уравнению состояния Пенга-Робинсона 5](#_Toc140314864)

[2 Методика расчета энтальпии потока по уравнению состояния Пенга Робинсона 7](#_Toc140314865)

[3 Поиск методик расчета энтропии потока по уравнению состояния Пенга Робинсона 9](#_Toc140314866)

[ЗАКЛЮЧЕНИЕ 11](#_Toc140314867)

[СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 12](#_Toc140314868)

[Приложение А Программная реализация расчета энтальпии потока на Python 13](#_Toc140314869)

# 1 Повышение точности расчета трехфазного равновесия по уравнению состояния Пенга-Робинсона

В ходе проведенных работ был переписан расчетный модуль расчета трехфазного равновесия по уравнению состояния Пенга-Робинсона.

В три раза было снижено количество строчек в коде Python, унифицированы переменные для записи значений величин, принят общий формат вывода значений параметров потока, что дало большее понимание, откуда и в какой момент берутся значения для расчета энтальпии, а также дало функции для расчета энтальпии большую автономность – раньше она считалась параллельно с расчетом трехфазного равновесия и это давало периодические ошибки и зацикливания. Сейчас сначала считается трехфазное равновесие, все нужные величины для расчета энтальпии записываются и далее рассчитывается сама энтальпия.

Приведенные изменения повысили стабильность расчета – перестали присутствовать резкие скачки энтальпии при расчете трехфазного равновесия, что позволяет считать вспомогательные процессы (дросселирование, компримирование) с более высокой точностью.

Дополнительно, были добавлены недостающие бинарные коэффициенты взаимодействия из HYSYS и актуализированы текущие. Это привело к повышению чувствительности модуля к низким содержаниям водной фазы и лучшей точности расчета непосредственно водной фазы, а также воды и метанола в газовой и конденсатной фазе. Таким образом, на данный момент из HYSYS актуализированы бинарные коэффициенты для углеводородов С1-С16 (включая изобутан и изопентан), азота, углекислого газа, аммиака, водорода, воды, метанола, сероводорода – основных компонентов природного газа и легких конденсатов.

Для оценки текущей точности расчета трехфазного равновесия и перспектив ее повышения, был проведен сравнительный расчет модельной смеси углеводородов расширенного состава, с наличием инертных газов, ароматических углеводородов между разработанным модулем и HYSYS и РН-СИМТЕП и HYSYS. РН-СИМТЕП был выбран, во-первых, по причине его наличия на кафедре, во-вторых, потому что он имеет такую же задачу – импортозаместить HYSYS, соответственно есть практический интерес сравнить точность расчета.

Результаты расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1 –Сравнение разработанного расчетного модуля с РН-СИМТЕП

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав | Газ | | Конденсат | | ВМР | |
| Модуль на Python | РН-СИМТЕП | Модуль на Python | РН-СИМТЕП | Модуль на Python | РН-СИМТЕП |
| ∆, % | ∆, % | ∆, % | ∆, % | ∆, % | ∆, % |
| CO2 | 0,15 | 0,09 | 0,54 | 0,08 | 0,00 | 0,00 |
| He | 0,36 | 0,39 | **13,00** | **18,92** | 0,00 | 0,00 |
| N2 | 0,05 | 0,01 | 3,05 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| СН4 | 0,04 | 0,00 | 1,48 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| С2Н6 | 0,07 | 0,01 | 1,71 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| С3Н8 | 0,27 | 0,09 | 2,29 | 0,08 | 0,00 | 0,00 |
| i-C4H10 | 0,18 | 0,07 | 0,57 | 0,07 | 0,00 | 0,00 |
| n-C4H10 | 0,40 | 0,04 | 0,65 | 0,05 | 0,00 | 0,00 |
| i-C5H12 | 0,60 | 0,04 | 0,51 | 0,04 | 0,00 | 0,00 |
| n-C5H12 | 0,62 | 0,02 | 0,73 | 0,02 | 0,00 | 0,00 |
| n-C6H14 | 2,32 | 0,01 | 1,12 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| n-C7H16 | 3,06 | 0,01 | 1,02 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |
| n-C8H18 | 4,43 | 0,10 | 2,25 | 0,11 | 0,00 | 0,00 |
| n-C9H20 | 6,95 | 0,21 | 2,45 | 0,23 | 0,00 | 0,00 |
| n-C10H22 | 9,13 | 0,06 | 3,19 | 0,03 | 0,00 | 0,00 |
| n-C11H24 | 9,48 | 0,25 | 3,30 | 0,26 | 0,00 | 0,00 |
| n-C12H26 | 10,87 | 0,25 | 3,93 | 0,24 | 0,00 | 0,00 |
| H2 | 0,06 | 0,03 | **15,27** | **19,10** | 0,00 | 0,00 |
| H2O | **13,49** | **17,09** | **24,78** | **25,03** | 1,96 | 0,94 |
| CH3OH | 8,44 | 0,82 | 12,69 | 0,85 | 4,20 | 1,93 |
| С6Н6 | 4,29 | 0,15 | 2,61 | 0,13 | **>100** | **64,99** |
| С7Н8 | 12,95 | 0,16 | 4,24 | 0,13 | **>100** | **72,51** |
| O2 | 0,07 | 0,03 | 0,32 | 0,03 | 2,66 | **11,27** |

Как видно из таблицы 1, разработанный модуль и РН-СИМТЕП имеют сопоставимые результаты с HYSYS. В РН-СИМТЕП наблюдается лучшая картина по составам углеводородов в газовой и углеводородной жидкой фазе, в абсолютных значениях погрешность расчета в разработанном модуле не велика и объясняется низкой концентрацией компонента в фазе.

Компоненты, погрешность по которым составляет более 10% (выделены полужирным шрифтом), имеют малые доли в составе фазы и возникают в результате округления. В газовой и конденсатной фазе погрешность расчета доли воды в разработанном модуле несколько ниже, чем в РН-СИМТЕП. Ошибка по ароматическим углеводородам в водной фазе в разработанном модуле объясняется отсутствием бинарных коэффициентов взаимодействия ароматических углеводородов и воды в текущей базе бинарных коэффициентов.

Подводя итог, точность расчета трехфазного равновесия повысилась, что в целом дает погрешность расчета энтальпии на уровне до 1,5 % (25-75 кДж/кг при абсолютных значениях энтальпии 4000-4500 кДж/кг), повысилась стабильность расчета за счет автономности модуля от расчета трехфазного равновесия.

# 2 Методика расчета энтальпии потока по уравнению состояния Пенга Робинсона

Энтальпия считается только после рассчитанного равновесия введенного потока с определением составов и количества фаз.

Энтальпия потока в HYSYS считается через три составляющих, приведенных в формуле:

,

где массовая энтальпия потока, кДж/кг;

энтальпия идеального газа, кДж/кг;

энтальпия функции передачи, кДж/моль.

энтальпия образования вещества при 298,15 К и 1 атм, кДж/моль;

молярная масса потока, кг/кмоль.

находится по полиному для расчета энтальпии газа по формуле:

,

,

где изобарная теплоемкость идеального газа, кДж/кг;

коэффициенты полинома для расчета теплоемкости идеального газа, взяты ранее из базы SQL.

берется из базы SQL для каждого вещества.

рассчитывается через уравнение состояния по формуле [1]:

.

Расчет энтальпии смеси углеводородов проводится по следующему алгоритму в функции «H\_calc» (Приложение А):

1. Состав исходной смеси обнуляется и последовательно каждый компонент принимает долю в исходной смеси, равную 1. Рассчитывается уравнение Пенга Робинсона для каждого отдельного компонента и считается его энтальпия по формулам, приведенным выше. То есть для каждого компонента мы находим ;
2. После того, как мы получим энтальпии для каждого компонента, мы заново рассчитываем уравнение Пенга-Робинсона с исходным составом (записан в словарь «ishod\_sm['zi']») и по правилу аддитивности находим энтальпию каждой фазы путем умножения доли компонента в фазе на его энтальпию, рассчитанную в первом пункте;
3. Наконец, у нас есть энтальпии трех фаз, по правилу аддитивности умножаем энтальпию фазы на ее массовую долю в смеси и получаем энтальпию потока, которой можно пользоваться для расчетов вспомогательного оборудования. Массовые доли находятся делением массового расхода фазы на сумму массовых расходов всех трех фаз.

# 3 Поиск методик расчета энтропии потока по уравнению состояния Пенга Робинсона

В том же источнике, из которого был найден расчет энтальпии по уравнению состояния [1], есть формула для расчета функции передачи энтропии, приведенная в формуле:

И предполагается, что функция для расчета энтропии должна считаться также, как и для расчета энтальпии в [2] по формуле:

Однако, здесь встает вопрос, откуда брать переменные и . Обе переменные для расчета энтальпии есть в HYSYS, однако для энтропии таких данных нет. В HYSYS help предлагается следующая формула для расчета (рисунок 1):

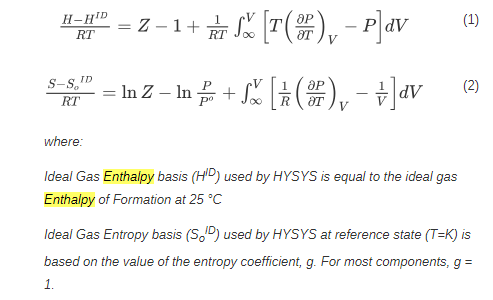


Рисунок 1 – Расчет функции передачи энтропии из HYSYS

Алгоритм, приведенный на рисунке 1 для энтальпии понятен – посчитать полином, приведенный выше, относительно 25 (298,15 К), однако для энтальпии речь идет про коэффициент g, который не приведен в HYSYS и непонятно, кудо его конкретно вставлять.

Открытым остается и вопрос поиска энтропии образования компонентов , потому что по какой-то причине она опять же не приведена в HYSYS, в отличие от энтропии.

В качестве пробной версии, я воспользовался формулой расчета из источника, для расчета я брал полином для энтальпии, добавляя в него переменную g после f с сохранением порядка степеней и брал энтропии образования компонентов из таблиц в интернете как константы, рассчитанное значение составляло в районе 70 кДж/мольК, что значительно превышает рассчитанное в HYSYS для того же потока (10 кДж/мольК). Таким образом, у этой методики есть много «подводных камней».

Перспективной методикой, которую я планирую использовать, является расчет энтропии от обратного, после расчета энтальпии потока и энергии Гиббса потока по формуле:

В отличие от энтропии, для энергии Гиббса в HYSYS есть полином для расчета, поэтому, по моему предположению, можно рассчитать энергию Гиббса потока, энтальпию по методике выше и далее получится рассчитать из уравнения оставшееся одно неизвестное – .

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе научно-исследовательской работы был оптимизирован расчет трехфазного равновесия по уравнению состояния Пенга Робинсона – сократилось число строк, были унифицированы переменные для промежуточных расчетов, был разработан шаблон вывода результатов расчета для использования в расчетах других величин. Дополнительно были внесены бинарные коэффициенты взаимодействия из HYSYS для большинства компонентов природного и попутного нефтяного газа и конденсата, что также повысило чувствительность расчета при малом содержании воды в газе и в целом точность расчета по полярным компонентам.

Модуль расчета энтальпии был вынесен в отдельную функцию и теперь считается после расчета трехфазного равновесия, а не одновременно с ним, что повысило стабильность расчета и снизило вероятность резких скачков значений при расчете вспомогательных процессов – дросселирование, компримирование и тд.

В целом, точность расчета трехфазного равновесия повысилась, что в целом дает погрешность расчета энтальпии на уровне до 1,5 % (25-75 кДж/кг при абсолютных значениях энтальпии 4000-4500 кДж/кг), повысилась стабильность расчета за счет автономности модуля от расчета трехфазного равновесия.

Найденные по аналогии с энтальпией методики расчета энтропии имеют много неизвестных в своем составе, пробные расчета с константами из интернета дают высокую погрешность расчета, поэтому в перспективе планируется сначала рассчитывать энергию Гиббса потока по полиному, далее энтальпию по приведенной в отчете методике, а энтропию считать как одно неизвестное в одном уравнении.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Kyle B. G. Chemical and Process Thermodynamics (3rd Edition) // B. G. Kyle. – Prentice Hall, 1999. – 764 p.

2 Mokhatab, S. Three-Phase Flash Calculation for Hydrocarbon Systems Containing Water1 . Theoretical Foundations of Chemical Engineering 37, 291–294 (2003).

# Приложение А Программная реализация расчета энтальпии потока на Python

def H\_calc(self):

H\_H = []

H\_form = []

H = []

Hr = 0

Mr = 0

for i in range(self.N\_comp):

Mr = 0

self.conz = [0 for i in range(self.N\_comp)]

self.conz[i] = 1.0

self.conz\_type = 'mol'

self.PR\_calc()

if self.e == 1:

Av\_y = self.H\_y[0]

Bv\_y = self.H\_y[1]

Zv\_y = self.H\_y[2]

Av = Av\_y \* (self.p\_am / (self.T\_am \*\* 2 \* self.R \*\* 2))

Bv = Bv\_y \* (self.p\_am / (self.R \* self.T\_am))

Mr = self.Mr[i]

H\_H\_a = self.R \* self.T\_cr\_am[i] \* (

self.T\_r[i] \* (Zv\_y - 1) - 2.078 \* (1 + self.m[i]) \* math.sqrt(self.alp[i]) \* math.log(

(Zv\_y + 2.414 \* Bv) / (Zv\_y - 0.414 \* Bv)))

H\_form\_a = self.Hform[i]

H\_a = (self.a\_H[i][0] + self.a\_H[i][1] \* self.T\_am + self.a\_H[i][2] \* (

self.T + 273.15) \*\* 2 +

self.a\_H[i][3] \* self.T\_am \*\* 3 + self.a\_H[i][4] \* self.T\_am \*\* 4

+ self.a\_H[i][5] \* self.T\_am \*\* 5) - (

self.a\_H[i][0] + self.a\_H[i][1] \* 298.15 + self.a\_H[i][

2] \* 298.15 \*\* 2 +

self.a\_H[i][3] \* 298.15 \*\* 3 + self.a\_H[i][4] \* 298.15 \*\* 4

+ self.a\_H[i][5] \* 298.15 \*\* 5)

H.append(H\_a + H\_form\_a / Mr + H\_H\_a / Mr)

elif self.e == 0:

Av\_x = self.H\_x[0]

Bv\_x = self.H\_x[1]

Zv\_x = self.H\_x[2]

Ax = Av\_x \* (self.p\_am / (self.T\_am \*\* 2 \* self.R \*\* 2))

Bx = Bv\_x \* (self.p\_am / (self.R \* self.T\_am))

Mr = self.Mr[i]

H\_H\_a = self.R \* self.T\_cr\_am[i] \* (

self.T\_r[i] \* (Zv\_x - 1) - 2.078 \* (1 + self.m[i]) \* math.sqrt(self.alp[i]) \* math.log(

(Zv\_x + 2.414 \* Bx) / (Zv\_x - 0.414 \* Bx)))

H\_form\_a = self.Hform[i]

H\_a = (self.a\_H[i][0] + self.a\_H[i][1] \* self.T\_am + self.a\_H[i][2] \* (

self.T + 273.15) \*\* 2 +

self.a\_H[i][3] \* self.T\_am \*\* 3 + self.a\_H[i][4] \* self.T\_am \*\* 4

+ self.a\_H[i][5] \* self.T\_am \*\* 5) - (

self.a\_H[i][0] + self.a\_H[i][1] \* 298.15 + self.a\_H[i][

2] \* 298.15 \*\* 2 +

self.a\_H[i][3] \* 298.15 \*\* 3 + self.a\_H[i][4] \* 298.15 \*\* 4

+ self.a\_H[i][5] \* 298.15 \*\* 5)

H.append(H\_a + H\_form\_a / Mr + H\_H\_a / Mr)

else:

print("kipit")

self.conz = self.ishod\_sm['zi']

self.PR\_calc()

H\_y = 0

H\_x = 0

H\_w = 0

conz\_y = []

conz\_x = []

conz\_w = []

if self.gas['n gas'] != 0:

for i in range(self.N\_comp):

conz\_y.append(self.gas[self.nm[i]])

for i in range(self.N\_comp):

H\_y += H[i] \* conz\_y[i] \* self.Mr[i] / self.gas['Mr, kg/kmole']

ngasmass = self.gas['G, kg/h']/(self.liq['G, kg/h']+self.gas['G, kg/h']+self.water['G, kg/h'])

else:

ngasmass = 0

if self.liq['n liq'] != 0:

for i in range(self.N\_comp):

conz\_x.append(self.liq[self.nm[i]])

for i in range(self.N\_comp):

H\_x += H[i] \* conz\_x[i] \* self.Mr[i] / self.liq['Mr, kg/kmole']

nliqmass = self.liq['G, kg/h'] / (self.liq['G, kg/h'] + self.gas['G, kg/h'] + self.water['G, kg/h'])

else:

nliqmass = 0

if self.water['n water'] != 0:

for i in range(self.N\_comp):

conz\_w.append(self.water[self.nm[i]])

for i in range(self.N\_comp):

H\_w += H[i] \* conz\_w[i] \* self.Mr[i] / self.water['Mr, kg/kmole']

nwatermass = self.water['G, kg/h'] / (self.liq['G, kg/h'] + self.gas['G, kg/h'] + self.water['G, kg/h'])

else:

nwatermass = 0

Hr = H\_y \* ngasmass + H\_x \* nliqmass + H\_w \* nwatermass

#print("Энтальпия:", Hr)

return Hr