

УДК 536.7

## ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ПАР–ЖИДКОСТЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ УРАВНЕНИЯ СОАВА–РЕДЛИХА–КВОНГА

© 2011 г. Р. Р. Акберов

ООО “Инженерно-внедренческий центр “Инжехим”, г. Казань  
roaldakberov@yahoo.com

Поступила в редакцию 15.04.2010 г.

Представлен алгоритм расчета фазового равновесия пар–жидкость для многокомпонентных газов. Рассмотрена 6-компонентная газовая смесь. Алгоритм расчета фазового равновесия основан на решении уравнения состояния для реальных газов Соава–Редлиха–Квонга. Используется итерационный алгоритм для обновления констант фазового равновесия. Общая доля пара определяется через решение уравнения Рашфорда–Райса. Трудности разработки подобного рода алгоритмов рассматриваются во всех деталях. Получаемое решение сравнивается с результатами из коммерческого пакета HYSYS версии 3.2, использующего также уравнения Соава–Редлиха–Квонга.

### ВВЕДЕНИЕ

Вычисление констант фазового равновесия пар–жидкость многокомпонентных газов является центральной теоретической задачей исследования процессов конденсации и испарения реальных газовых смесей. В последнее время появилось несколько коммерческих программ для нефтегазовых приложений, таких как HYSYS, Chemcad и PRO/II, и одной из задач, которые эти программы призваны решать, является как раз расчет фазового равновесия пар–жидкость для многокомпонентных газовых смесей. Однако ни одну из этих программ в силу их закрытости невозможно использовать в качестве подпрограммы расчета какого-либо более или менее сложного процесса, где фазовое равновесие меняется от точки к точке, а конденсация и испарение являются лишь частью изменений, происходящих в среде. Попытки воссоздать алгоритмы, по которым работают такие программы, или даже какие-то их содержательные части по материалам открытой печати оказываются бесперспективными, поскольку авторы либо замалчивают мало-мальски важные моменты, либо ссылаются на работы типа [1], где описан не алгоритм расчета, а всего лишь некоторые из уравнений. Ниже мы опишем алгоритм, отмеченный в аннотации, и сравним результаты вычислений программы, реализующей этот алгоритм, с результатами, полученными программой HYSYS, наиболее используемой на практике. Кроме того, мы укажем на некоторые важнейшие из трудностей, с которыми сталкивается исследователь, впервые составляющий подобную программу самостоятельно.

### УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ИСХОДНЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ

Типичная фазовая диаграмма пар–жидкость в осях  $p$ – $T$  для смеси представлена на рис. 1.

После первого знаменитого уравнения состояния Ван-дер-Ваальса исследования реальных газовых смесей привели к более точным, но в то же время и более сложным уравнениям состояния для реального газа, наиболее широко применяемыми из которых являются уравнения состояния Соава–Редлиха–Квонга (СРК) [2, 3] и Пенга–Робинсона

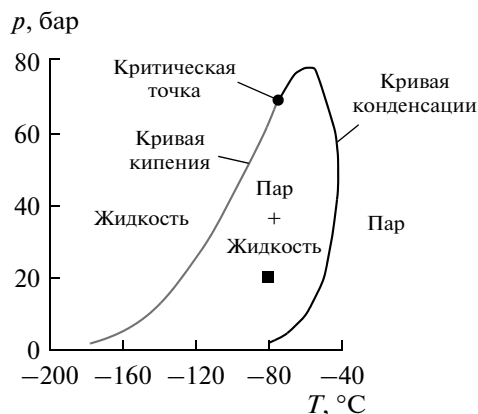


Рис. 1. Фазовая диаграмма для смеси из табл. 1. Квадратным символом отмечена точка, в которой будет рассчитано фазовое равновесие ( $p = 20$  бар и  $T = -80^\circ\text{C}$ ).

[4]. Ниже будет использоваться уравнение СРК [уравнение (1)]:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)}. \quad (1)$$

Здесь параметр  $a$  учитывает силы межмолекулярного притяжения,  $b$  – объем, занимаемый самими молекулами,  $\alpha$  – безразмерный коэффициент, определяемый выражением:  $\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ , где параметр  $m$  вычисляется по формуле  $m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$ ,  $T_r = T/T_c$  – приведенная температура,  $T$  – температура системы в градусах Рэнкина,  $T_c$  – критическая температура в градусах Рэнкина,  $\omega$  – ацентрический фактор вещества, который был впервые введен Питцером и др. [5] и является показателем несферичности поля сил межмолекулярного взаимодействия. Для любого чистого вещества константы  $a$  и  $b$  могут быть записаны через давление и температуру в критической точке в виде  $a = \Omega_a R^2 T_c^2 / p_c$  и  $b = \Omega_b RT_c / p_c$ , где  $\Omega_a$  и  $\Omega_b$  – безразмерные параметры Редлиха–Квонга, которые имеют значения  $\Omega_a = 0.42747$  и  $\Omega_b = 0.08664$  [2]. Приведенные уравнения пригодны для описания фазового равновесия чистого вещества, но дают неверные значения для смесей.

Отметим ограничения для уравнения СРК. Уравнение СРК не может применяться при температурах ниже  $-143^\circ\text{C}$  и давлениях выше 350 бар, его нельзя применять для описания систем с метанолом и гликолями и для расчета равновесия пар–жидкость–жидкость (из документации пакета HYSYS). Кроме того, оно не может быть использовано для расчетов вблизи критической точки смеси. В данной работе рассматривается обезвоженный газ, в котором нет процессов гидратообразования, и в котором образуется только одна жидкая фаза, а давление и температура удовлетворяют указанным ограничениям. Тем самым, использование здесь уравнения СРК является оправданным. Мы рассматриваем процесс конденсации; можно сказать, что предлагаемый алгоритм адаптируется к аппарату, в котором происходит разделение фаз: от газовой смеси к пару и жидкости. Фазовый переход через кривую кипения рассчитывается аналогичным образом.

### ПЕРЕМЕННЫЕ И НАЧАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Расчет фазового равновесия пар–жидкость подразумевает определение компонентных составов обеих фаз в требуемой точке  $p$ - $T$  фазовой диаграммы. Предполагается, что первоначально жидкая фаза отсутствует. Известными считаются  $z_i$  – мольные доли всех  $n$  компонентов в первоначальной газовой смеси, а также давление  $p$  и температура  $T$ , до которых охлаждается газовая смесь. Необходимо

определить  $y_i$  – мольные доли всех компонентов в паровой фазе и  $x_i$  – в жидкой фазе при этих  $p$  и  $T$ . Очевидно, что в двухфазной области

$$\sum_{i=1}^n z_i = \sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n x_i = 1. \quad (2)$$

Рассчитываемая общая доля пара  $\phi$  в парожидкостной среде, создаваемой при конденсации, связана с  $z_i$ ,  $y_i$  и  $x_i$  следующим образом:

$$z_i = \phi y_i + (1 - \phi) x_i, \quad (3)$$

где  $\phi$  находится в интервале  $0 \leq \phi \leq 1$ . На кривой кипения  $\phi = 0$ , на кривой конденсации  $\phi = 1$ , в двухфазной области  $0 < \phi < 1$ . Поскольку предполагается, что в рассматриваемой точке  $p$ - $T$  двухфазной области наступает фазовое равновесие, можно принять, что летучести  $i$ -го компонента смеси из паровой фазы в жидкую и обратно равны между собой, т.е.  $f_{li} = f_{vi}$ . Расписывая летучесть  $i$ -го компонента через коэффициент летучести и его мольную долю, получим равенство  $\Phi_{li} x_i p = \Phi_{vi} y_i p$ , откуда следует, что

$$K_i = \frac{\Phi_{li}}{\Phi_{vi}} = \frac{y_i}{x_i}. \quad (4)$$

Нашей задачей будет нахождение констант фазового равновесия  $K_i$ , после чего доли  $y_i$  и  $x_i$  можно получить посредством решения нижеследующих уравнений (12), (13) и (14).

Мы будем использовать приведенные давление и температуру для  $i$ -го компонента смеси:  $p_{ri} = p/p_{ci}$  и  $T_{ri} = T/T_{ci}$ . Здесь  $T$  будет измеряться в градусах Рэнкина, а  $p$  – в фунтах на квадратный дюйм. Перевод единиц давления из кПа в фунты на квадратный дюйм и единиц температуры из градусов Цельсия в градусы Рэнкина производится по формулам:  $p_{ci} = 0.145 p_{ci}^*$ ,  $T_{ci} = 1.8 T_{ci}^* + 491.67$ , где значения  $p_{ci}^*$  и  $T_{ci}^*$  задаются для каждого компонента газа (эти значения в расчетной модели для всех 6 компонентов рассматриваемого газа приведены в табл. 1). Эти единицы традиционно используются в подобных вычислениях [1].

Начальные значения для алгоритма констант фазового равновесия  $K_i$  считаются по корреляции Вильсона. Корреляция Вильсона для нахождения оценочных значений констант  $K_i$  имеет вид [6]

$$K_i = \frac{p_{ci}}{p} \exp\left(5.37(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right)\right). \quad (5)$$

### УРАВНЕНИЕ СРК ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЖИМАЕМОСТИ

Из уравнения состояния СРК путем замены  $Z_v = pV/RT$  может быть получено кубическое

**Таблица 1.** Компонентный состав модельной смеси, давление и температура в критической точке и ацентрический фактор компонентов

$i$	Компонент	Химическая формула	$p_{c,i}^*$ , кПа	$T_{c,i}^*$ , °C	$\omega_i$	$z_i$
1	Метан	CH <sub>4</sub>	4640.68	–82.45	0.0115	0.7812
2	Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4883.85	32.28	0.0986	0.03
3	Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4256.66	96.75	0.1524	0.02
4	Изобутан	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3647.62	134.95	0.18479	0.0048
5	Н-бутан	н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3796.62	152.05	0.201	0.001
6	Азот	N <sub>2</sub>	3394.37	–146.96	0.04	0.163

уравнение для определения коэффициента сжимаемости  $Z_v$  для пара. Равенство  $Z_v = pV/RT$  на самом деле можно понимать как еще одно уравнение состояния для реальных газов. Для газовой смеси уравнение СРК может быть тогда записано в следующей форме:

$$Z_v^3 - Z_v^2 + Z_v(A_v - B_v - B_v^2) - A_v B_v = 0. \quad (6)$$

Коэффициенты  $A_v$  и  $B_v$  для смеси из компонентов в паровой фазе определяются с использованием некоторых правил для смешения. Здесь используются правила Соава [3]:

$$A_v = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j A_{b_{ij}} \quad \text{и} \quad B_v = \sum_{i=1}^n y_i B_{p_i}, \quad (7)$$

где  $B_{p_i} = 0.08664 \frac{p_{r_i}}{T_{r_i}}$ ,  $A_{b_{ij}} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_{p_i} A_{p_j}}$ ,  $A_{p_i} = 0.42747 \alpha_i \frac{p_{r_i}}{T_{r_i}^2}$ ,  $\alpha_i = [1 + m_i (1 - \sqrt{T_{r_i}})]^2$ ,  $m_i = 0.48 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2$ ,  $k_{ij}$  – симметричная матрица, содержащая коэффициенты бинарного взаимодействия для компонентов газовой смеси. В наших вычислениях для упрощения алгоритма расчета этими коэффициентами мы пренебрегаем на том основании, что для углеводородных смесей их значения близки к нулю, а при наличии неуглеводородных компонентов в смеси эти коэффициенты влияют на увеличение точности расчета, но незначительно, и никаких нелинейных эффектов здесь не наблюдается [7]. Уравнение (6) может иметь три действительных корня в двухфазной области. В этом случае необходимо брать больший из них.

Аналогичное кубическое уравнение для коэффициента сжимаемости  $Z_l$  жидкой фазы может быть получено аналогично уравнению для пара. Оно имеет тот же вид:

$$Z_l^3 - Z_l^2 + Z_l(A_l - B_l - B_l^2) - A_l B_l = 0, \quad (6a)$$

где коэффициенты  $A_l$  и  $B_l$  для жидкой фазы определяются аналогично  $A_v$  и  $B_v$ , заменяя  $y$  на  $x$  в соответствующих выражениях (7):

$$A_l = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j A_{b_{ij}} \quad \text{и} \quad B_l = \sum_{i=1}^n x_i B_{p_i}. \quad (7a)$$

Как и в случае с коэффициентом сжимаемости для паровой фазы, уравнение (6a) также может иметь три действительных корня в двухфазной области. В отличие от уравнения для  $Z_v$ , в этом случае необходимо брать не наибольший, а наименьший из трех действительных корней. Средний корень не имеет физического смысла в обоих случаях.

#### НАХОЖДЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЛЕТУЧЕСТИ ДЛЯ ПАРА И ЖИДКОСТИ

Коэффициенты летучести для пара и жидкости для уравнения состояния СРК определяются следующими выражениями:

$$\Phi_{v_i} = \exp \left( (Z_v - 1) \frac{B_{p_i}}{B_v} - \ln(Z_v - B_v) - \frac{A_v}{B_v} \left( \frac{2\sqrt{A_{p_i}}}{\sqrt{A_v}} - \frac{B_{p_i}}{B_v} \right) \ln \left( \frac{Z_v + B_v}{Z_v} \right) \right), \quad (8)$$

$$\Phi_{l_i} = \exp \left( (Z_l - 1) \frac{B_{p_i}}{B_l} - \ln(Z_l - B_l) - \frac{A_l}{B_l} \left( \frac{2\sqrt{A_{p_i}}}{\sqrt{A_l}} - \frac{B_{p_i}}{B_l} \right) \ln \left( \frac{Z_l + B_l}{Z_l} \right) \right). \quad (9)$$

Вывод этих выражений достаточно громоздок, и за недостатком места мы его не приводим. Некоторые детали этого вывода могут быть найдены в [7].

#### СХЕМА АЛГОРИТМА

Для вычисления констант фазового равновесия  $K_i$  используется метод последовательных приближений к решению задачи. Математически за-

дача состоит в нахождении вектора решения  $K = (K_1, K_2, \dots, K_n)$  уравнения

$$K = \psi(K), \quad (10)$$

где вектор-функция  $\psi$  будет задана ниже. Метод последовательных приближений к решению уравнения (10) состоит в вычислении последовательности векторов  $\{K^s\}$ ,  $s = 1, 2, \dots$  с помощью рекуррентной формулы  $K^{s+1} = \psi(K^s)$ , начиная с некоторого заданного начального вектора  $K^0$ . Сходимость последовательности  $\{K^s\}$  при  $s \rightarrow \infty$  к решению  $\bar{K}$  уравнения (10) обеспечивается оценкой

$$\lambda = \max_{K \in \Omega} \|D\psi(K)\| < 1, \quad (11)$$

где  $D\psi(K)$  — матрица Якоби отображения  $\psi$ , посчитанная в точке  $K$ ,  $\|D\psi(K)\|$  — ее норма, определяемая через максимум модулей собственных чисел. Здесь  $\Omega$  — некоторая область изменения векторного параметра  $K$ , лежащая со своей границей в максимальной области  $\bar{\Omega}$ , где выполняется неравенство  $\|D\psi(K)\| < 1$ , и инвариантная относительно отображения  $\psi$ , причем  $K^0 \in \Omega$ . Напомним, что в силу принципа сжимающих отображений [8] в этих предположениях существует единственное решение  $\bar{K} \in \Omega$  уравнения (10) (неподвижная точка отображения  $\psi$ ), причем справедлива оценка погрешности  $|K^{s+1} - \bar{K}| < \lambda^s |K^1 - K^0|$ . В малой окрестности решения  $\bar{K}$  имеется обычное разложение  $\psi(K + \Delta K) = \psi(K) + D\psi(K)\Delta K + o(|\Delta K|)$ , которое при  $K = \bar{K}$  дает  $\Delta K^{s+1} = \psi(K^s) - \psi(\bar{K}) = D\psi(\bar{K})\Delta K^s$ ,  $\Delta K^s = K^s - \bar{K}$ , что позволяет делать заключение о сходимости процесса, не вычисляя производную  $D\psi(K)$ . Действительно, если бы матрица  $D\psi(K)$  имела собственные значения, по модулю большие единицы, то итерация почти любого приближения  $K^0$  уводила бы нас от решения с экспоненциальной скоростью (так называемая гиперболическая особая точка отображения  $\psi$ ), за исключением лишь случая, когда приближение  $K^0$  случайно попало на собственное подпространство меньшей размерности, отвечающее собственным значениям, по модулю меньшим единицы. Но реальные вычисления устойчиво показывают быструю сходимость к решению, начиная с разных начальных точек. Поэтому при оценке сходимости мы ограничиваемся лишь сравнением векторов  $K^s$  посредством сравнения чисел  $\Delta^s = |K^{s+1} - K^s| / |K^s|$  до значений  $10^{-5}$ . Блок-схема алгоритма дана на рис. 2.

Охарактеризуем теперь вычисления на каждом этапе.

1. Нахождение общей доли пара. Используя значения  $z_i$  и  $K_i$ , рассчитывается общая доля пара  $\varphi$  из уравнения Рашфорда–Райса [9]:

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \varphi(K_i - 1)} = 0, \quad (12)$$

где  $n$  — количество компонентов в системе ( $n = 6$  для смеси из табл. 1). Уравнение Рашфорда–Райса выводится из уравнений (2), (3) и (4). Оно может иметь несколько действительных корней для  $\varphi$ , но смысл, в силу равенства (3), имеет только корень из интервала  $[0, 1]$ . Уравнение Рашфорда–Райса решается методом половинного деления. Мы обозначим функцию нахождения такого корня через  $\varphi(z, K)$ .

2. Нахождение мольных долей компонентов  $y_i$  и  $x_i$  для пара и жидкости:

$$x_i = z_i / (1 + \varphi(K_i - 1)), \quad (13)$$

$$y_i = K_i x_i. \quad (14)$$

3. Нахождение коэффициентов сжимаемости  $Z_v$  и  $Z_l$  для пара и жидкости. Используем выражения (6) и (6а).

4. Нахождение коэффициентов летучести  $\Phi_v$  и  $\Phi_l$  для пара и жидкости.

Коэффициент летучести  $\Phi_v$  и  $\Phi_l$  для пара и жидкости для уравнения состояния СРК определяется выражениями (8), (9). После определения коэффициентов летучести находим константы фазового равновесия  $K_i$  по формуле (4) [10]. В зарубежной литературе подобный метод обновления  $K_i$  называется методом phi-phi, который, согласно [10], удобен тем, что он не требует никакой дополнительной информации о веществе, в отличие от двух других часто применяемых методов обновления  $K_i$ : gamma-phi и gamma-gamma.

## РАССМАТРИВАЕМАЯ СМЕСЬ ГАЗОВ

Компонентный состав модельной смеси (значения  $z_i$  в табл. 1) очень близок к составу природного газа после осушки на одном из газовых месторождений России. Физические свойства компонентов заимствованы из базы данных пакета HYSYS. На рис. 1 изображена фазовая диаграмма для этой смеси. В критической точке смеси  $p = 68.29$  бар,  $T = -75.08^\circ\text{C}$ .

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЧКИ ПЕРЕХОДА ЧЕРЕЗ КРИВУЮ КОНДЕНСАЦИИ

Вышеприведенный алгоритм применим только к двухфазной области, где  $0 < \varphi < 1$ . В силу того, что уравнение (12) для  $\varphi$  содержит неизвестные  $K_i$ , ошибка в  $K_i$ , привносимая использованием корреляции Вильсона (5) при оценке условия  $0 < \varphi < 1$ , приводит к тому, что алгоритм может быть ошибоч-

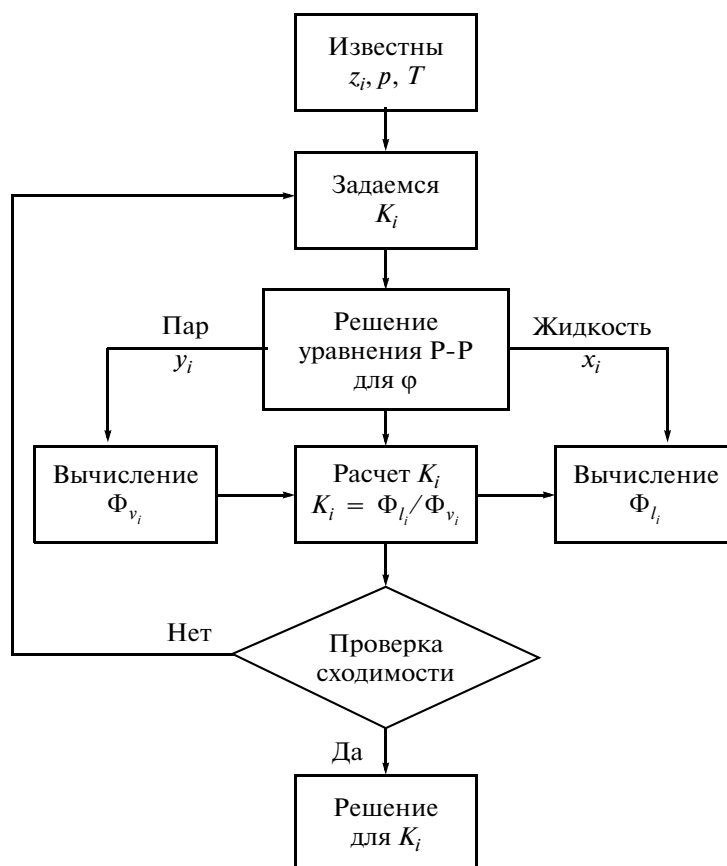


Рис. 2. Блок-схема итерационного процесса определения констант фазового равновесия  $K_i$  для заданного компонентного состава  $z_i$  при давлении  $p$  и температуре  $T$ , соответствующих двухфазной области.

но применен к однофазной среде, или наоборот, не использован в двухфазной среде (см. рис. 3). В первом случае имеется в виду область между сплошной и штриховой линиями выше 5 бар; во втором случае подразумевается область между этими линиями при  $p < 5$  бар. Из рисунка следует, что в первом случае нужна корректировка.

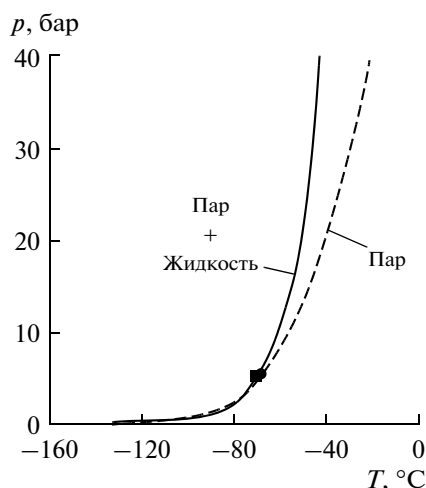
В открытой литературе упоминается, что на кривой конденсации  $\sum_{i=1}^n z_i / K_i = 1$  [7]. Преобразуем условие к виду  $\sum_{i=1}^n x_i (z_i / y_i) = 1$ , которое сводится к новому условию для точки перехода через кривую конденсации:  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ , если учесть, что правее кривой конденсации  $z_i = y_i$ . Действительно, условие  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$  должно выполняться левее кривой конденсации, а правее кривой конденсации, исходя из физики процесса,  $x_i = 0$  (т.е. любая жидкость отсутствует). Однако при использовании корреляции

Вильсона  $K_i \neq \infty$ , и поэтому, на основании выражения (13),  $x_i \neq 0$ . Вычислительные эксперименты показали, что в области между сплошной и штриховой линиями при  $p > 5$  бар (рис. 3) выполняется условие  $0 < \sum_{i=1}^n x_i < 1$  (в дополнение к условию  $0 < \phi < 1$ ). Если последнее условие не выполняется, а вместо него

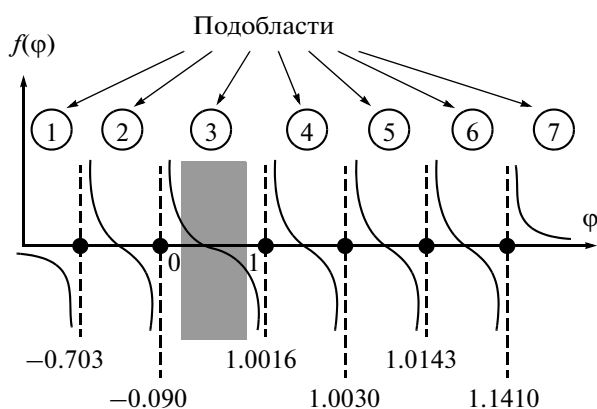
выполняется условие  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$  с погрешностью меньше чем 0.001, то мы считаем, что это точка перехода через кривую конденсации. После корректировки точка перехода через кривую конденсации при  $p > 5$  бар определяется с погрешностью меньше чем  $1^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 2 даны значения  $K_i$ ,  $y_i$  и  $x_i$ , вычисленные через предложенный алгоритм и пакет HYSYS, при  $T = -80^\circ\text{C}$ ,  $p = 20$  бар (точка обозначена квадратным символом на рис. 1).



**Рис. 3.** Сравнение кривых конденсации из пакета HYSYS (сплошная линия) и из разработанной программы, определяющей точку фазового перехода через уравнения (12) и (5) – корреляции Вильсона (штриховая линия) для смеси из табл. 1. Круглая точка – точка пересечения этих кривых.



**Рис. 4.** Схематичный график функции  $f(\varphi)$  (левая часть уравнения Рашфорда–Райса) для смеси из табл. 1 при  $T = -80^\circ\text{C}$ ,  $p = 20$  бар. Интересуемый корень находится в интервале  $[0, 1]$ .

Наибольшие расхождения в значениях  $K_i$  наблюдаются для азота из-за принятого допущения  $k_{ij} = 0$ . Через  $K_i$  из третьего столбца, можно вычислить

**Таблица 2.** Сравнение результатов для  $K_i$ ,  $y_i$  и  $x_i$ , полученных через разработанный алгоритм и пакет HYSYS, при  $T = -80^\circ\text{C}$ ,  $p = 20$  бар для смеси из табл. 1

$i$	$K_i$ , корреляция Вильсона	$K_i$ , уравнение СРК, наш код	$K_i$ , СРК, HYSYS	$y_i$ , наш код	$x_i$ , наш код	$y_i$ , HYSYS	$x_i$ , HYSYS
1	2.485845	2.423041	2.506	0.802051	0.331010	0.801825	0.319901
2	0.079132	0.123539	0.1241	0.022830	0.184802	0.023040	0.185669
3	0.007390	0.014078	0.01387	0.004878	0.346500	0.004948	0.356655
4	0.001535	0.003020	0.003116	0.000307	0.101799	0.000327	0.104850
5	0.000819	0.001609	0.001637	0.000035	0.021833	0.000037	0.022540
6	11.764347	12.087532	16.35	0.169898	0.014056	0.169824	0.010386

$\sum_{i=1}^n z_i/K_i = 4.2$  и  $\sum_{i=1}^n z_i K_i = 3.9$ . Обе суммы больше 1, из чего следует, что данная точка  $p$ - $T$  лежит в двухфазной области [7].

Величины  $\varphi$ ,  $Z_v$  и  $Z_l$ , вычисленные через разработанный алгоритм, имеют значения 0.9557, 0.8571 и 0.0802, соответственно, а через пакет HYSYS – 0.9572, 0.8585 и 0.0768, соответственно, что дает разницу 0.16, 0.16 и 4.43%, соответственно. Заметим, что  $\varphi = 0.96$  несмотря на то, что рассматриваемая точка  $p$ - $T$  располагается глубоко внутри двухфазной области. Напомним, что в силу уравнения (3)  $\varphi = 0$  на кривой кипения и  $\varphi = 1$  на кривой конденсации, из чего следует, что  $\varphi$  уменьшается с падением  $T$  крайне нелинейно в рассматриваемом случае из-за тяжелоконденсируемых компонентов: метана и азота.

На рис. 4 изображен схематичный график функции  $f(\varphi)$  для смеси из табл. 1 для рассматриваемой точки  $p$ - $T$ , где  $f(\varphi)$  представляет собой левую часть уравнения Рашфорда–Райса. Из-за того, что эта функция не определена в точках  $\varphi = -1/(K_i - 1)$ , числовая область разделена на подобласти: 1)  $(-\infty; [1 - K_{\text{CH}_4}]^{-1})$ , 2)  $([1 - K_{\text{CH}_4}]^{-1}; [1 - K_{\text{N}_2}]^{-1})$ , 3)  $([1 - K_{\text{N}_2}]^{-1}; [1 - K_{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}]^{-1})$ , 4)  $([1 - K_{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}]^{-1}; [1 - K_{\text{изо-C}_4\text{H}_{10}}]^{-1})$ , 5)  $([1 - K_{\text{изо-C}_4\text{H}_{10}}]^{-1}; [1 - K_{\text{C}_3\text{H}_8}]^{-1})$ , 6)  $([1 - K_{\text{C}_3\text{H}_8}]^{-1}; [1 - K_{\text{C}_2\text{H}_6}]^{-1})$ , 7)  $([1 - K_{\text{C}_2\text{H}_6}]^{-1}; +\infty)$ . Количество подобластей равно  $(n + 1)$ . Решениями уравнения Рашфорда–Райса являются значения:  $-0.1985$ ,  $0.9557$ ,  $1.0018$ ,  $1.0058$  и  $1.1054$ , но только решение  $0.9557$  имеет смысл в силу уравнения (3). Можно заметить, что в выражение для правой границы подобласти 3 входит  $K$  для самого легко конденсируемого компонента,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ; этим объясняется нахождение интервала  $[0, 1]$  в данной подобласти.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный выше алгоритм расчета фазового равновесия пар–жидкость для многокомпонентных газов представлен в деталях, достаточных для составления расчетной подпрограммы. Результаты расчета на основе разработанного алгоритма совпали с результатами из коммерческой программы HYSYS с точностью до нескольких процентов. Такого рода программа незаменима в расчетах реальных процессов, происходящих в газовых сепараторах (где она и была использована), в перфорированных зонах газоконденсатных скважин, в агрегатах газоперерабатывающих заводов, при расчете аварийных ситуаций на газотранспортной сети и т.п.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A_b, A_p$  – коэффициенты в уравнении СРК;  
 $a$  – коэффициент в уравнениях состояния вандерваальсового типа;  
 $B_p$  – коэффициент в уравнении СРК;  
 $b$  – коэффициент в уравнениях состояния вандерваальсового типа;  
 $f$  – летучесть, кПа;  
 $K$  – константа фазового равновесия;  
 $k_{ij}$  – матрица коэффициентов бинарного взаимодействия для смеси;  
 $m$  – параметр в уравнении СРК;  
 $n$  – количество компонентов в смеси;  
 $p$  – статическое давление, бар или фунт/кв.дюйм;  
 $p^*$  – статическое давление, кПа;  
 $R$  – удельная газовая постоянная, Дж/(кг К);  
 $T$  – статическая температура, °R;  
 $T^*$  – статическая температура, °C;  
 $V$  – удельный объем, м<sup>3</sup>/кг;  
 $x$  – мольная доля жидкой фазы после конденсации;  
 $y$  – мольная доля паровой фазы после конденсации;  
 $Z$  – коэффициент сжимаемости;  
 $z$  – мольная доля паровой фазы в первоначальной смеси;  
 $\alpha$  – коэффициент в уравнении СРК;  
 $\lambda$  – коэффициент сжатия;  
 $\Phi$  – коэффициент летучести;  
 $\varphi$  – общая доля пара;

$\psi$  – вектор-функция сжимающего отображения;  
 $\Omega_a$  – безразмерный параметр Редлиха–Квонга;  
 $\Omega_b$  – безразмерный параметр Редлиха–Квонга;  
 $\omega$  – ацентрический фактор.

## ИНДЕКСЫ

0 – начальное значение;  
 $c$  – критический параметр;  
 $i, j$  – номера компонентов;  
 $l$  – жидкая фаза;  
 $r$  – приведенный параметр;  
 $s$  – номер итерации;  
 $v$  – паровая фаза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nasri Z., Binous H.* Applications of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State Using Mathematica // J. Chem. Eng. Japan. 2007. V. 40. № 6. P. 534.
2. *Redlich O., Kwong J.N.S.* On the Thermodynamics of Solutions. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions // Chem. Rev. 1949. V. 44. P. 233.
3. *Soave G.* Equilibrium Constants from a Modified Redlich–Kwong Equation of State // Chem. Eng. Sci. 1972. V. 27. № 6. P. 1197.
4. *Peng D.Y., Robinson D.B.* A New Two-Constant Equation of State // Ind. Eng. Chem. Fund. 1976. V. 15. P. 59.
5. *Pitzer K.S., Lippmann D.Z., Curl R.F., Huggins C.M., Petersen D.E.* The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 13. P. 3433.
6. *Wilson G.M.* A Modified Redlich-Kwong Equation of State, Application to General Physical Data Calculation // AIChE Natl. Meeting. Cleveland, Ohio, 1969.
7. *Ahmed T.* Reservoir Engineering Handbook. 2nd ed. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2001.
8. *Колмогоров А.Н., Фомин С.В.* Элементы теории функций и функционального анализа. М.: Наука, 1968.
9. *Rachford H.H., Rice J.D.* Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium // Trans. AIME. 2007. V. 195. P. 327.
10. *O'Connell J., Haile J.M.* Thermodynamics: Fundamentals and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.