ТЕПЛОФИЗИКА И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

Таймин ЛО[1]
Алексей Юрьевич ЧИРКОВ[2]

УДК 536.77

ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОТОЧНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НА ОСНОВЕ ЭНЕРГИИ ГЕЛЬМГОЛЬЦА

[1] аспирант кафедры «Теплофизика»,
Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана
luotaiming@yandex.ru

[2] доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой «Теплофизика»,
Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана
chirkov@bmstu.ru

Аннотация

Построение фазовой диаграммы для смесей важно в нефтегазовых технологиях. Наиболее широко используемой моделью является кубическое уравнение состояния Пенга — Робинсона (PR-EOS) из-за его простоты. Для построения фазовой диаграммы природного газа было предложено высокоточное уравнение состояния на основе энергии Гельмгольца GERG-2008. В настоящей работе проанализирована точность фазовых диаграмм, рассчитанных с помощью высокоточного уравнения состояния GERG-2008, упрощенного GERG-2008 и традиционного кубического PR-EOS. Суще-

Цитирование: Ло Т. Построение фазовой диаграммы смесей с использованием высокоточного уравнения состояния на основе энергии Гельмгольца / Т. Ло, А. Ю. Чирков // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2020. Том 6. № 4 (24). С. 8-27.
DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-4-8-27

© ФГАОУ ВО Тюменский государственный университет

ствует алгоритм на основе давления для расчета фазовой диаграммы. На основе этого алгоритма, построены фазовые диаграммы смесей метан-этан, которые сравнивались со справочными данными.

Результаты показывают, что фазовые диаграммы могут быть построены с помощью GERG-2008 с высокой точностью. PR-EOS имеет хорошую точность при низком давлении. Упрощенное GERG-2008 также хорошо работает при низком давлении; однако при росте давления оно работает хуже, чем более простое PR-EOS, особенно в окрестности критической точки. Кроме того, в настоящей работе предложен модифицированный алгоритм для определения плотности (решатель) для сложного уравнения состояния GERG-2008. Расчеты показывают, что предлагаемый решатель может обеспечить надежные результаты.

Ключевые слова

Фазовая диаграмма, высокоточное уравнение состояния энергии Гельмгольца, уравнение состояния Пенга — Робинсона.

DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-4-8-27

Введение

Построение фазовых диаграмм смесей важно для расчетов фазового равновесия во многих приложениях применительно к технологиям природного газа. Оно также очень полезно для моделирования процессов и проектирования реакторов [11]. В 1976 г. было предложено уравнение состояния Пенга — Робинсона (PR-EOS) [13], применимое для предсказания фазового поведения бинарных и многокомпонентных смесей. Результаты показывают, что это уравнение работает не хуже, чем уравнение Соаве — Редлиха — Квонга (SRK-EOS) [14]. Позже было предложено пошаговое построение всей фазовой границы и построены фазовые диаграммы многокомпонентных смесей с помощью SRK-EOS [7]. Однако тогда не был указан систематический метод расчета коэффициентов летучести и их производных, необходимых для построения фазовой диаграммы. Соотношения для коэффициентов летучести, которые выводятся из полной избыточной приведенной энергии Гельмгольца, были получены в [8]. Систематический метод расчета равновесных свойств по избыточной приведенной энергии Гельмгольца был разработан в [10]. Этот метод может быть эффективно реализован в расчетных кодах. В настоящей работе этот систематический метод используется с PR-EOS для расчета коэффициентов летучести и их производных.

Было предложено широкодиапазонное уравнение состояния GERG-2004 для природного газа [5]. Это высокоточное уравнение состояния, явно выраженное через свободную энергию Гельмгольца как функцию плотности, температуры и состава. В [5] также использовалось пошаговое построение всей фазовой границы, предложенное в [7]. Кроме того, аналитические соотношения для коэффициентов летучести были получены из GERG-2004. В [6] было предложено широкодиапазонное уравнение состояния GERG-2008, которое является

расширением GERG-2004. Для моделирования поведения смеси с повышенной точностью в избыточной части энергии Гельмгольца уравнения GERG-2008 используется функция отклонения. В настоящей работе исследовалось влияние функции отклонения на точность построения фазовой диаграммы.

Построение фазовых диаграмм на основе PR-EOS рассмотрено во многих работах (например, в [1, 2, 13]), а сравнение PR-EOS и GERG-2008 обсуждалось в небольшом числе работ. Для выбора подходящей модели при построении фазовой диаграммы в настоящей работе изучена точность фазовых диаграмм смесей метан — этан, рассчитанных с использованием высокоточного уравнения GERG-2008, упрощенного GERG-2008 и кубического PR-EOS. Кроме того, были рассчитаны характерные точки на фазовых диаграммах.

Построение фазовой диаграммы

Для построения фазовой диаграммы используется алгоритм на основе давления, предложенный в [7, 9]. Рассматривается смесь мольного состава $\bar{z} = (z_1, z_2, \ldots, z_n)$, разделенная на жидкую фазу с составом $\bar{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$ и паровую фазу с составом $\bar{y} = (y_1, y_2, \ldots, y_n)$. Жидкая фаза содержит $(1 - \beta)$ моль, а паровая фаза содержит β моль. В состоянии равновесия должны выполняться соотношения:

$$\ln\varphi_i\left(p,T,\bar{y}\right) - \ln\varphi_i\left(p,T,\bar{x}\right) + \ln K_i = 0 \quad \left(i = 1,2,\ldots,n\right), \tag{1}$$

$$\sum_{i=1}^{n}\left(y_i - x_i\right) = 0, \tag{2}$$

где $\bar{x}$ и $\bar{y}$ — мольные доли в жидкой и паровой фазах соответственно; они рассчитываются по соотношениям:

$$x_i = \frac{z_i}{1 - \beta + \beta K_i}, \tag{3}$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 - \beta + \beta K_i}, \tag{4}$$

где $K_i = y_i / x_i$ так называемый K-фактор компонента i.

Подстановка выражений (3) и (4) в уравнения (1) и (2) приводит к следующей системе $(n + 1)$ уравнений, содержащей $(n + 2)$ переменных:

$$F_i(\bar{X},\bar{Y}) = \ln\varphi_i^v\left(\bar{X},\bar{Y}\right) - \ln\varphi_i^l\left(\bar{X},\bar{Y}\right) + \ln K_i = 0 \quad \left(i = 1,2,\ldots,n\right), \tag{5}$$

$$F_{n+1}(\bar{X},\bar{Y}) = \sum_{i=1}^{n}\left[y_i(\bar{X},\bar{Y}) - x_i(\bar{X},\bar{Y})\right] = 0, \tag{6}$$

где $\bar{X} = (K_1, K_2, \ldots, K_n, T, p)^T$ — вектор неизвестных переменных, $\bar{Y} = (z_1, z_2, \ldots, z_n, \beta)^T$ — вектор заданных параметров состояния.

Как указано в [5], в реальных расчетах выгодно выбирать логарифм неизвестных переменных, т. е. $\bar{X} = (\ln K_1, \ln K_2, \ldots, \ln K_n, \ln T, \ln p)^T$. Чтобы замкнуть систему уравнений, вводится следующее соотношение для одной из неизвестных переменных:

$$F_{n+2}(\bar{X}, \bar{Y}) = X_s - S = 0, \tag{7}$$

где нижний индекс «*s*» обозначает индекс переменной и *S* — ее значение.

Тогда полную систему (n + 2) уравнений можно записать так:

$$\bar{F}\left(\bar{X}, \bar{Y}, S\right) = \bar{0}. \tag{8}$$

Для решения уравнения (8) можно использовать метод Ньютона — Рафсона. Вектор коррекции $\Delta\bar{X}$ рассчитывается из соотношения

$$J \cdot \Delta\bar{X} = -\bar{F}, \tag{9}$$

где элементы J_{ij} матрицы Якоби *J* определяются из частных производных всех функций $\bar{F}$ по всем переменным $\bar{X}$ согласно

$$J_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial X_j}. \tag{10}$$

Производные $\partial F_i / \partial X_j$ включают сложные производные от коэффициентов летучести по T, p и составу $\bar{n}$, которые для GERG-2008 приведены в [5]. Для вычисления этих производных по PR-EOS используется метод из [10].

Построение фазовых диаграмм начинается с задания набора параметров, для которого можно получить разумные начальные оценки и легко получить сходимость. В качестве начального значения обычно выбирается низкое давление, например p = 1 бар. После создания начальной точки последующие точки фазовой диаграммы вычисляются с использованием метода Ньютона — Рафсона с начальными оценками, полученными из предыдущей точки. Чувствительность независимых переменных по отношению к значению *S* заданной переменной определяется соотношением [5]:

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{X}} \frac{\partial \bar{X}}{\partial S} = -\frac{\partial \bar{F}}{\partial S}. \tag{11}$$

Матрица коэффициентов $\partial\bar{F} / \partial\bar{X}$ не требует дополнительных вычислений, т. к. она равна матрице Якоби, использованной для решения уравнения (8) с помощью метода Ньютона — Рафсона. Вектор правой части уравнения (11) легко получить, поскольку только уравнение (7) зависит от *S*:

$$-\frac{\partial \bar{F}}{\partial S} = \left(0, 0, \ldots, 0, 1\right)^T. \tag{12}$$

Затем местоположение новой точки на границе раздела фаз оценивается по формуле

$$\bar{X}\left(S+\Delta S\right)\approx\bar{X}\left(S\right)+\frac{\partial\bar{X}}{\partial S}\Delta S. \tag{13}$$

Для получения достаточно точных начальных оценок при вычислении следующих точек на фазовой границе используется полиномиальное разложение для каждого из $\bar{X}$-элементов:

$$X_i=\sum_{j=0}^{3}C_{ij}S^j, \tag{14}$$

где $\bar{X}$ и его производные, определенные в двух предыдущих точках, могут использоваться для определения коэффициентов.

В качестве переменной, которая должна быть указана для построения всей фазовой границы, первоначально выбирается давление, но затем в качестве переменной, для которой величина чувствительности является наибольшей, выбирается переменная X_s (7). Таким образом, все элементы вектора чувствительности $\partial X_i / \partial S \leq 1$ и выбор наиболее быстро меняющейся переменной для следующего шага упрощает достижение сходимости. Указание значения $\ln K_j$ (ненулевого) вблизи критической точки помогает устранить риск схождения к тривиальному решению.

Размер шага определяется количеством итераций, использованных для получения сходимости в предыдущей точке. Если количество итераций в предыдущей точке равно один или два, это означает, что первоначальная оценка весьма точна и что допустимо увеличивать размер шага для следующей точки; однако если количество итераций в предыдущей точке равно четырем, размер шага для следующей точки нужно уменьшить. Итерация в текущей точке прерывается, если количество итераций уже равно четырем, но сходимость не достигается, и делается новая попытка с небольшим размером шага.

Таким образом можно построить всю фазовую диаграмму без проблем с прохождением критических точек или экстремальных значений давления и температуры. Чтобы иметь возможность генерировать линию начала кипения и линию начала конденсации в одной и той же последовательности, значение доли пара β остается фиксированным при прохождении критической точки, но жидкая фаза становится более легкой фазой, а паровая фаза становится более тяжелой фазой.

Критическая точка может быть найдена с помощью интерполяционного полинома вида (14), который основан на точках по обе стороны от критической точки. Используемые критерии заключаются в том, что значения K_i равны единице в критической точке. Тот же подход используется для оценки криконденттерма, где $\partial T / \partial p = 0$ и криконденбара[1] где $\partial p / \partial T = 0$.

[1] Криконденбар и криконденттерм — максимальные давление и температура, при которых жидкость и пар могут сосуществовать, соответственно.

Уравнение состояния для смесей

Уравнение состояния GERG-2008 — это безразмерная форма свободной энергии Гельмгольца, включающая идеально-газовую часть и эмпирическую избыточную часть [6]:

$$\alpha(\delta,\tau,\overline{x}) = \alpha^0(\rho,T,\overline{x}) + \alpha^r(\delta,\tau,\overline{x}), \tag{15}$$

где $\bar{x}$ — мольные доли составов в смеси, δ — приведенная плотность смеси и τ — обратная приведенная температура смеси.

Величины δ и τ определены так:

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_r(\overline{x})},\ \tau = \frac{T_r(\overline{x})}{T}, \tag{16}$$

где ρ_r и T_r — зависящие от состава плотность и температура смеси, соответственно.

Используются следующие правила смешения:

$$\frac{1}{\rho_r(\overline{x})} = \sum_{i=1}^{N} x_i^2 \frac{1}{\rho_{c,i}} + \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} 2x_i x_j \beta_{v,ij}\gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8}\left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}}\right)^3, \tag{17}$$

$$T_r(\overline{x}) = \sum_{i=1}^{N} x_i^2 T_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} 2x_i x_j \beta_{T,ij}\gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j}(T_{c,i}T_{c,j})^{0.5}. \tag{18}$$

Бинарные параметры $\beta_{v,ij}$ и $\gamma_{v,ij}$ в уравнении (17), $\beta_{T,ij}$ и $\gamma_{T,ij}$ в уравнении (18), и критические параметры $p_{c,i}$ и $T_{c,i}$ чистых компонентов даны в [6].

Часть идеального газа α^0 определяется выражением:

$$\alpha^0(\rho,T,\overline{x}) = \sum_{i=1}^{N} x_i[\alpha_{oi}^0(\rho,T) + \ln x_i], \tag{19}$$

где α_{oi}^0 — приведенная свободная энергия Гельмгольца в состоянии идеального газа чистого компонента i.

Избыточная часть α^r определяется выражением

$$\alpha^r(\delta,\tau,\overline{x}) = \sum_{i=1}^{N} x_i \alpha_{oi}^r(\delta,\tau) + \Delta\alpha^r(\delta,\tau,\overline{x}), \tag{20}$$

где α_{oi}^r — избыточная часть приведенной свободной энергии Гельмгольца чистого компонента i, $\Delta\alpha^r$ — функция отклонения (DF, deviation function).

Выражения для $\alpha_{oi}^0(\rho, T)$, $\alpha_{oi}^r(\delta, \tau)$ и $\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x})$ в приведены в приложении 1.

В качестве упрощенной модели рассматривалось уравнение GERG-2008 без функции отклонения, т. е. в выражении (20) функция отклонения не учитывалась.

Соотношения для смесей на основе уравнения Пенга — Робинсона приведены в Приложении 2.

Алгоритм для определения плотности

При построении фазовой диаграммы заданными переменными являются температура T, давление p и фазовый состав $\bar{x}$. Однако независимыми переменными в PR-EOS являются молярный объем v, температура T и молярный состав смеси $\bar{x}$, а в GERG-2008 — плотность ρ, температура T и молярный состав смеси $\bar{x}$. Для PR-EOS молярный объем может быть найден аналитически из уравнения (31) при заданных p, T и $\bar{x}$. Для GERG-2008 необходимо решить следующее уравнение:

$$F_\rho = p_{spec} - p\left(T_{spec}, \rho, \bar{x}_{spec}\right) = p_{spec} - \\ -\rho R T_{spec}\left(1 + \delta\left(\frac{\partial \alpha^r\left(\delta, \tau_{spec}, \bar{x}_{spec}\right)}{\partial \delta}\right)_{\tau, \bar{x}}\right) = 0, \quad (21)$$

где ρ — неизвестная переменная, p_{spec}, T_{spec} и $\bar{x}_{spec}$ — заданные переменные.

Если заданы T, p и $\bar{x}$, кубическое PR-EOS дает до трех решений для молярного объема, но только минимальное и максимальное значения имеют физический смысл. GERG-2008 может иметь более трех решений для плотности, где снова только самые внешние решения соответствуют физически правильным плотностям.

Метод False Position [3], также называемый Regula Falsi, может быть использован для решения уравнения (21). Поскольку метод False Position является методом интервального поиска, наиболее важной частью является определение подходящего интервала поиска, который содержит ровно один корень. Когда требуется найти плотность пара, берется корень слева от «первого» максимума изотермы на диаграмме, в случае плотности жидкости — это корень справа от «последнего» минимума (рис. 1).

Для поиска корня плотности мы модифицировали алгоритм из [4]. Указанный алгоритм более надежен, чем алгоритм, представленный в [5], поскольку может предотвратить появление нефизичных корней, для которых $(\partial p / \partial \rho)_{T\bar{x}}$ положительно, например точка C на рис. 1. Однако в [5] решения для плотности, полученные из PR-EOS, используются в качестве начальных оценок для итерационного решения уравнения (21), что не может исключить нефизичные корни. Кроме того, он проще алгоритма, представленного в [4], и имеет более простую логику. В [4] интервал плотности, созданный на основе кубического уравнения состояния, используется для поиска начальной плотности. Из-за неточности кубического уравнения состояния поиск может быть неудачным, или найденная плотность может не соответствовать термодинамической устойчивости, поэтому в этом случае требуется поиск стационарной точки давления для создания подходящего интервала плотности. Однако в этом алгоритме этап генерации интервала плотности по кубическому уравнению состояния пропускается, и поиск стационарной точки давления напрямую используется для создания под-

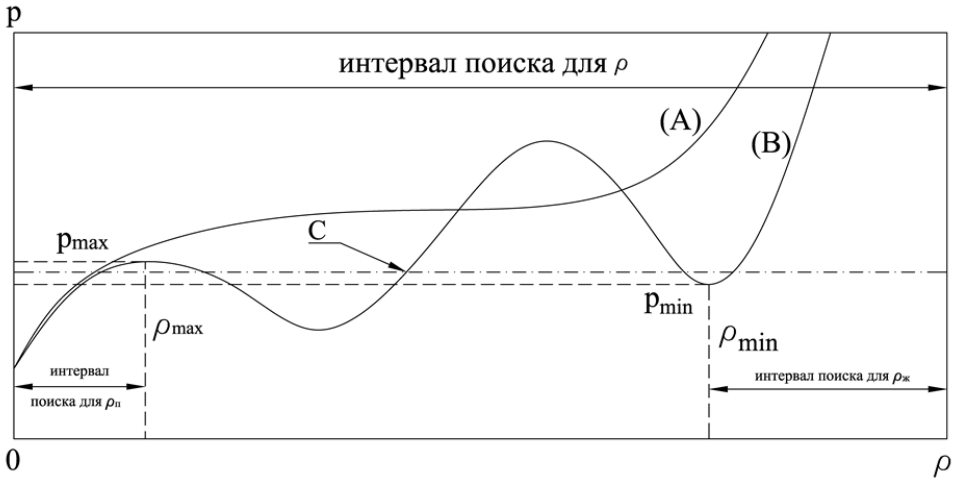

Рис. 1. Определение интервалов поиска для алгоритма поиска корня плотности: (A) — изотерма только с одним корнем плотности, (B) — изотерма с несколькими корнями плотности при данной p_{spec}, T_{spec} и $\bar{x}_{spec}$ [4]

Fig. 1. Determination of search intervals for the density root finding algorithm: (A) is the isotherm with only one density root and (B) is the isotherm with multiple density roots at given p_{spec}, T_{spec} and $\bar{x}_{spec}$ [4]

ходящего интервала поиска плотности. Найденная плотность может автоматически соответствовать термодинамической устойчивости.

Модифицированный алгоритм поиска корня плотности выглядит следующим образом.

1. Начиная с достаточно большой плотности, например, соответствующей обратной величине параметра b в PR-EOS, где $(\partial p / \partial \rho)_{T,\bar{x}} > 0$, уменьшаем плотность шаг за шагом до тех пор, пока не выполнится $(\partial p / \partial \rho)_{T,\bar{x}} < 0$. Тогда «последний» минимум давления можно рассчитать, используя необходимое условие устойчивости:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{T,\bar{x}} = 0. \tag{22}$$

Чтобы проверить результат, применяем достаточные критерии для минимума:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_{T,\bar{x}} > 0. \tag{23}$$

2. Начиная с плотности, близкой к нулю, например, 0,01 моль/м^3, где $(\partial p / \partial \rho)_{T,\bar{x}} > 0$, постепенно увеличиваем плотность до $(\partial p / \partial \rho)_{T,\bar{x}} < 0$. Тогда «первый» максимум давления может быть рассчитан с использованием необходимого

критерия устойчивости (22). Для проверки результата применяем достаточные критерии максимума:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_{T,\bar{x}} < 0. \tag{24}$$

3. Если после выполнения этапов 1 и 2 $p_{max}(\rho_{max})$ и $p_{min}(\rho_{min})$ не были найдены, то это показывает, что эта ситуация соответствует изотерме (A) на рис. 1, т. е. уравнение (21) имеет только один корень плотности. Если p_{max} и p_{min} были найдены, то для $p_{spec} < p_{max}$, плотность паровой фазы может быть рассчитана при данных температуре T_{spec} и составе $\bar{x}_{spec}$. Плотность ρ_{max} при «первом» максимуме давления p_{max} используется в качестве верхнего предела для поиска плотности паровой фазы, поэтому применяется следующий интервал поиска:

$$0 < \rho\left(p_{spec}, T_{spec}, \bar{x}_{spec}\right) < \rho_{\max}. \tag{25}$$

Для $p_{spec} > p_{min}$ можно рассчитать плотность жидкой фазы. Плотность ρ_{min} при «последнем» минимуме давления p_{min} используется как нижний предел для поиска плотности жидкой фазы, поэтому применяется следующее условие поиска:

$$\rho\left(p_{spec}, T_{spec}, \bar{x}_{spec}\right) > \rho_{\min}. \tag{26}$$

Величина, обратная параметру b в PR-EOS, является хорошим верхним пределом интервала поиска для плотности жидкой фазы.

4. На этапе 3, если два корня плотности (плотности паровой и жидкой фаз) найдены, то уравнением (1) определяется, который из двух корней нужно использовать. В первой части уравнения (1) используется плотность паровой фазы, поэтому выбирается меньший из двух корней. Во второй части уравнения (1) нужно использовать плотность жидкой фазы, поэтому выбирается больший из двух корней.

Примеры расчетов

В данной работе фазовые диаграммы смесей метан — этан при различных мольных долях метана были получены с использованием различных уравнений состояния: GERG-2008, GERG-2008 без DF и PR-EOS. Примеры парожидкостных фазовых диаграмм и сравнения со справочными данными из базы NIST (National Institute of Standards and Technology) показаны на рис. 2-6. В таблицах 1-5 приведены характерные точки для приведенных диаграмм и относительные отклонения (RD = $|(x - x_{NIST}) / x_{NIST}| \cdot 100\%$) от справочных данных.

Рис. 2-6 показывают, что при прогнозировании критической точки GERG-2008 является лучшим. Упрощенная модель на основе GERG-2008 без DF работает хуже, чем относительно простое PR-EOS. Для рассмотренных примеров максимальное относительное отклонение в прогнозировании критической точки для GERG-2008 составляет 0,48% (таблица 3), для PR-EOS 1,54% (таблица 5) и для GERG-2008 без DF 9,83% (таблица 3). При прогнозировании криконденбара и крикондентерма GERG-2008 также является лучшим среди этих трех уравнений состояния, и его максимальное относительное отклонение составляет 0,33% (таблица 4). PR-EOS работает лучше, чем GERG-2008 без DF при прогнозировании криконденбара и крикондентерма. Максимальное относительное отклонение в прогнозировании криконденбара и крикондентерма для PR-EOS составляет 1,54% (таблица 5), а для GERG-2008 без DF — 9,55% (таблица 3).

Результаты сравнения показывают, что GERG-2008 очень хорошо работает при построении фазовой диаграммы. GERG-2008 без DF и PR-EOS хорошо работают только при низком давлении, например, $p < 30$ бар. Однако при росте давления фазовые диаграммы, построенные с использованием GERG-2008 без DF, показывают заметное отклонение от справочных данных. Отклонение достигает максимума в окрестности критической точки. Фазовые диаграммы, построенные с использованием PR-EOS, также заметно отличаются от справочных данных при высоких давлениях, но в целом оно работает лучше, чем GERG-2008 без DF.

Заключение

Фазовые диаграммы смесей метан — этан были исследованы с применением алгоритма, основанного на давлении, для высокоточного уравнения состояния на основе энергии Гельмгольца GERG-2008, упрощенного GERG-2008 (GERG-2008 без DF) и кубического уравнения Пенга — Робинсона (PR-EOS). Как показало сравнение с табличными данными, на основе GERG-2008 можно построить фазовую диаграмму с высокой точностью. PR-EOS имеет хорошую точность при низком давлении. Оно имеет простую структуру, что является несомненным достоинством. GERG-2008 без DF также имеет высокую точность при низких давлениях, но с ростом давления точность становится существенно хуже, чем для PR-EOS, особенно вблизи критической точки. Максимальное относительное отклонение характерных точек на фазовой диаграмме составляет 3,3% по PR-EOS, 12,33% по GERG-2008 без DF.

Поскольку при построении фазовой диаграммы входными параметрами являются T, p и фазовый состав $\bar{x}$, для GERG-2008 требуется алгоритм для определения плотности. Предложенный в нашей работе «решатель плотности» может дать надежные решения для определения плотности, хотя требует сравнительно больших затрат времени на расчет. Предложенный алгоритм имеет более надежную сходимость, чем алгоритм, представленный в [5]. Кроме того, на наш взгляд, он проще алгоритма, представленного в [4], и имеет в некотором смысле более понятную логику.

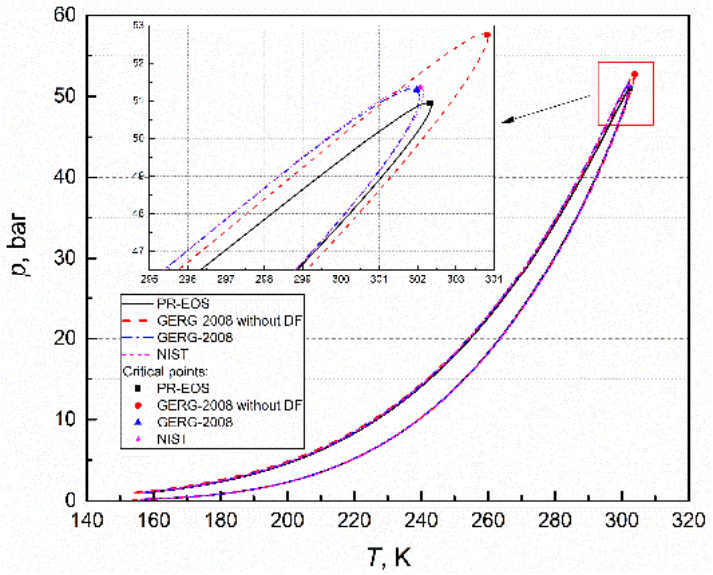

Рис. 2. Фазовая граница «пар — жидкость» смеси метан — этан при мольной доле метана 5% с различными уравнениями состояния: PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008

Fig. 2. Vapour — liquid phase envelopes of the methane — ethane mixture at methane mole fraction of 5% with different equations of state: PR-EOS, GERG-2008 without DF and GERG-2008

Таблица 1

Характерные точки фазовой границы на рис. 2 и их относительные отклонения от справочных данных

Table 1

Key points on phase envelopes of fig. 2 and their relative deviations from the reference data

Характерные точки		PR-EOS	GERG-2008 без DF	GERG-2008	NIST
Критическая точка	*P*(бар)	50,93	52,75	51,29	51,35
	RD(%)	0,81	2,73	0,11	
	T(K)	302,33	303,82	301,98	302,09
	RD(%)	0,08	0,57	0,04	
Криконденбар	*P*(бар)	50,94	52,79	51,32	51,40
	RD(%)	0,89	2,71	0,16	
	T(K)	302,27	303,73	301,86	301,93
	RD(%)	0,11	0,60	0,02	
Криконденторм	*P*(бар)	50,86	52,68	51,10	51,18
	RD(%)	0,62	2,93	0,15	
	T(K)	302,36	303,83	302,05	302,15
	RD(%)	0,07	0,56	0,03	

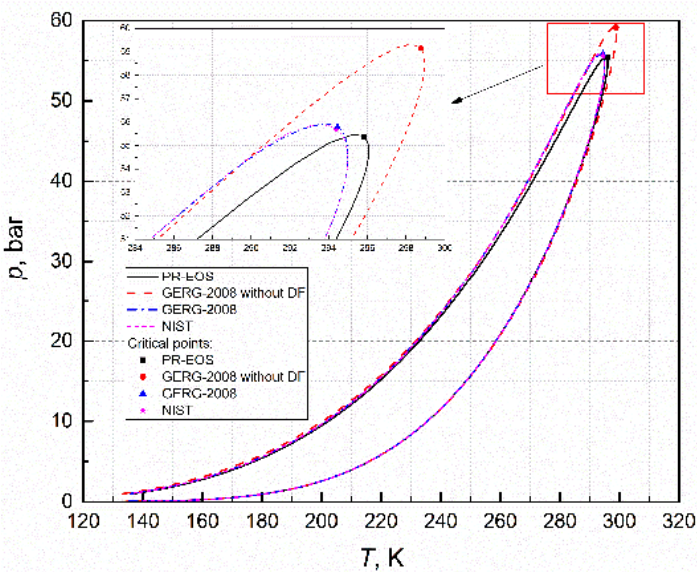

Рис. 3. Фазовая граница «пар — жидкость» смеси метан — этан при мольной доле метана 15% с различными уравнениями состояния: PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008

Fig. 3. Vapour — liquid phase envelopes of the methane — ethane mixture at methane mole fraction of 15% with PR-EOS, GERG-2008 without DF and GERG-2008

Таблица 2

Характерные точки фазовой границы на рис. 3 и их относительные отклонения от справочных данных

Table 2

Key points on phase envelopes of fig. 3 and their relative deviations from reference data

Характерные точки		PR-EOS	GERG-2008 без DF	GERG-2008	NIST
Критическая точка	*P*(бар)	55,36	59,15	55,80	55,66
	RD(%)	0,52	6,28	0,27	
	T(K)	295,82	298,75	294,45	294,40
	RD(%)	0,48	1,48	0,02	
Криконденбар	*P*(бар)	55,47	59,32	55,93	55,88
	RD(%)	0,74	6,15	0,08	
	T(K)	295,38	298,25	293,87	293,55
	RD(%)	0,62	1,60	0,11	
Крикондентерм	*P*(бар)	54,77	58,50	54,58	54,43
	RD(%)	0,63	7,48	0,27	
	T(K)	296,08	298,96	294,99	294,98
	RD(%)	0,37	1,35	0,00	

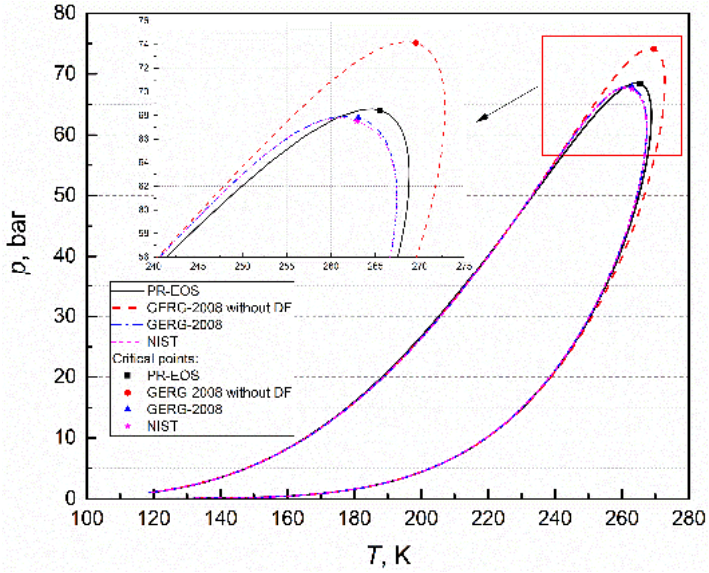

Рис. 4. Фазовая граница «пар — жидкость» смеси метан — этан при мольной доле метана 50% с различными уравнениями состояния: PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008

Fig. 4. Vapour — liquid phase envelopes of the methane — ethane mixture at methane mole fraction of 50% with PR-EOS, GERG-2008 without DF and GERG-2008

Таблица 3

Характерные точки фазовой границы на рис. 4 и их относительные отклонения от справочных данных

Table 3

Key points on phase envelopes of fig. 4 and their relative deviations from reference data

Характерные точки		PR-EOS	GERG-2008 без DF	GERG-2008	NIST
Критическая точка	*P*(бар)	68,44	74,14	67,83	67,50
	RD(%)	1,38	9,83	0,48	
	T(K)	265,49	269,54	263,05	262,88
	RD(%)	0,99	2,53	0,07	
Криконденбар	*P*(бар)	68,55	74,24	67,97	67,77
	RD(%)	1,15	9,55	0,28	
	T(K)	264,32	268,46	261,64	260,99
	RD(%)	1,28	2,86	0,25	
Криконденторм	*P*(бар)	62,96	68,51	61,10	60,99
	RD(%)	3,23	12,33	0,18	
	T(K)	268,80	272,83	267,40	267,35
	RD(%)	0,54	2,05	0,02	

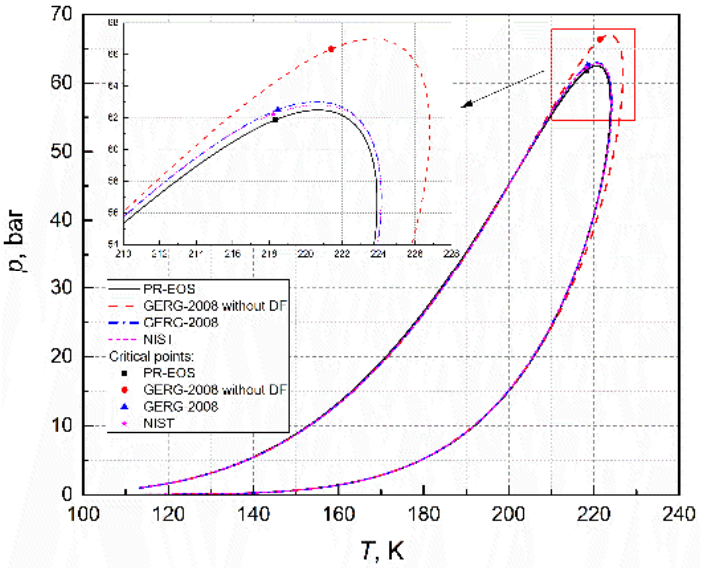

Рис. 5. Фазовая граница «пар — жидкость» смеси метан — этан при мольной доле метана 85% с различными уравнениями состояния: PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008

Fig. 5. Vapour — liquid phase envelopes of the methane — ethane mixture at methane mole fraction of 85% with PR-EOS, GERG-2008 without DF and GERG-2008

Таблица 4

Характерные точки фазовой границы на рис. 5 и их относительные отклонения от справочных данных

Table 4

Key points on phase envelopes of fig. 5 and their relative deviations from reference data

Характерные точки		PR-EOS	GERG-2008 без DF	GERG-2008	NIST
Критическая точка	*P*(бар)	61,88	66,35	62,52	62,25
	RD(%)	0,60	6,58	0,42	
	T(K)	218,33	221,39	218,46	218,23
	RD(%)	0,04	1,45	0,11	
Криконденбар	*P*(бар)	62,50	66,99	63,03	62,82
	RD(%)	0,50	6,65	0,33	
	T(K)	220,68	223,70	220,60	220,72
	RD(%)	0,02	1,35	0,06	
Крикондентерм	*P*(бар)	56,71	61,29	56,98	56,99
	RD(%)	0,49	7,55	0,02	
	T(K)	223,93	226,81	224,16	224,14
	RD(%)	0,10	1,19	0,01	

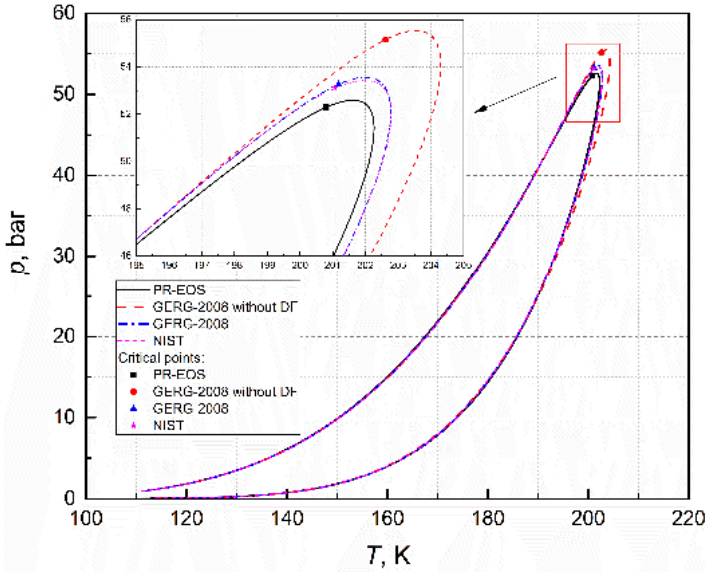

Рис. 6. Фазовая граница «пар — жидкость» смеси метан — этан при мольной доле метана 95% с различными уравнениями состояния: PR-EOS, GERG-2008 без DF и GERG-2008

Fig. 6. Vapour — liquid phase envelopes of the methane — ethane mixture at methane mole fraction of 95% with PR-EOS, GERG-2008 without DF and GERG-2008

Таблица 5

Характерные точки фазовой границы на рис. 6 и их относительные отклонения от справочных данных

Table 5

Key points on phase envelopes of fig. 6 and their relative deviations from reference data

Характерные точки		PR-EOS	GERG-2008 без DF	GERG-2008	NIST
Критическая точка	*P*(бар)	52,30	55,16	53,27	53,12
	RD(%)	1,54	3,85	0,28	
	T(K)	200,81	202,62	201,18	201,07
	RD(%)	0,13	0,77	0,06	
Криконденбар	*P*(бар)	52,59	55,54	53,56	53,42
	RD(%)	1,54	3,98	0,28	
	T(K)	201,62	203,55	201,99	201,98
	RD(%)	0,18	0,78	0,01	
Криконденторм	*P*(бар)	51,41	54,09	52,10	52,06
	RD(%)	1,26	3,89	0,07	
	T(K)	202,27	204,30	202,78	202,79
	RD(%)	0,26	0,75	0,00	

Приложение 1
Выражения для составляющих уравнения состояния GERG-2008

В уравнении (19), приведенная свободная энергия Гельмгольца в состоянии идеального газа чистого компонента i α_{oi}^{0} выглядит следующим образом:

$$\alpha_{oi}^{0}(\rho,T)=\ln\left(\frac{\rho}{\rho_{c,i}}\right)+\frac{R^{*}}{R}\left[n_{oi,1}^{0}+n_{oi,2}^{0}\frac{T_{c,i}}{T}+n_{oi,3}^{0}\ln\left(\frac{T_{c,i}}{T}\right)\right.$$
$$+\sum_{k=4,6}n_{oi,k}^{0}\ln\left(\left|\sinh\left(\vartheta_{oi,k}^{0}\frac{T_{c,i}}{T}\right)\right|\right)$$
$$\left.-\sum_{k=5,7}n_{oi,k}^{0}\ln\left(\cosh\left(\vartheta_{oi,k}^{0}\frac{T_{c,i}}{T}\right)\right)\right], \qquad (27)$$

где $\rho_{c,i}$ и $T_{c,i}$ — критические параметры чистого компонента i, R = 8.314472 Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная, R^{*} = 8.314510 Дж/(моль·К), $n_{oi,k}^{0}$ и $\vartheta_{oi,k}^{0}$ — параметры, приведенные в [6].

В уравнении (20), избыточная часть приведенной свободной энергии Гельмгольца чистого компонента i α_{oi}^{r} имеет вид:

$$\alpha_{oi}^{r}(\delta,\tau)=\sum_{k=1}^{K_{\mathrm{Pol,i}}}n_{oi,k}\delta^{d_{oi,k}}\tau^{t_{oi,k}}+\sum_{k=K_{\mathrm{Pol,i+1}}}^{K_{\mathrm{Pol,i}}+K_{\mathrm{Exp,i}}}n_{oi,k}\delta^{d_{oi,k}}\tau^{t_{oi,k}}e^{-\delta^{c_{oi,k}}}, \qquad (28)$$

где $n_{oi,k}$, $d_{oi,k}$, $t_{oi,k}$ и $c_{oi,k}$ — параметры [6].

В уравнении (20), функция отклонения $\Delta\alpha^{r}$ имеет вид:

$$\Delta\alpha^{r}\left(\delta,\tau,\overline{x}\right)=\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}x_{i}x_{j}F_{ij}\alpha_{ij}^{r}(\delta,\tau), \qquad (29)$$

где F_{ij} — регулируемый параметр [6].

Функция $\alpha_{ij}^{r}(\delta,\tau)$ в уравнении (29) выглядит следующим образом:

$$\alpha_{ij}^{r}(\delta,\tau)=\sum_{k=1}^{K_{\mathrm{Pol,ij}}}n_{ij,k}\delta^{d_{ij,k}}\tau^{t_{ij,k}}+\sum_{k=K_{\mathrm{Pol,ij+1}}}^{K_{\mathrm{Pol,ij}}+K_{\mathrm{Exp,ij}}}n_{ij,k}\delta^{d_{ij,k}}\tau^{t_{ij,k}}\cdot$$
$$\exp[-\eta_{ij,k}(\delta-\varepsilon_{ij,k})^{2}-\beta_{ij,k}(\delta-\gamma_{ij,k})], \qquad (30)$$

где $n_{ij,k}$, $d_{ij,k}$, $t_{ij,k}$, $\eta_{ij,k}$, $\varepsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$ и $\gamma_{ij,k}$ — параметры [6].

Приложение 2
Уравнение Пенга — Робинсона для смесей

Уравнение состояния Пенга — Робинсона для смесей имеет вид [13]:

$$p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}, \qquad (31)$$

где

$$a(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}(T), \tag{32}$$

$$a_{ij}(T) = \mathrm{m}_{ij}\, a_i(T)^{0.5}\, a_j(T)^{0.5}, \tag{33}$$

$$a_i(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{p_{ci}} \left\{ 1 + \kappa_i \left[1 - \left(\frac{T}{T_{ci}} \right)^{0.5} \right] \right\}^2, \tag{34}$$

$$\kappa_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2, \tag{35}$$

$$b = \sum_i x_i b_i, \tag{36}$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{ci}}{p_{ci}}, \tag{37}$$

$p_{ci,}$ T_{ci} *и* ω_i — критическое давление, критическая температура и ацентрический фактор компонента i, m_{ij} — коэффициент бинарного взаимодействия [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захарова И. Г. Метод расчета дискретных функций фазовых диаграмм многокомпонентных углеводородных систем на основе кубических уравнений состояния / И. Г. Захарова, И. Э. Мащицкий // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2015. Том 1. № 3. С. 147-154.
2. Мащицкий И. Э. Расчет дискретных функций характеристических кривых фазового поведения многокомпонентных углеводородных систем / И. Э. Мащицкий, И. Г. Захарова // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2018. Том 4. № 3. С. 103-119.
3. Burden R. L. Numerical Analysis / R. L. Burden, J. D. Faires. Pacific Grove, CA: Thomson Learning, 2001. 841 pp.
4. Gernert J. Calculation of phase equilibria for multi-component mixtures using highly accurate Helmholtz energy equation of state / J. Gernert, A. Jager, R. Span // Fluid Phase Equilibria. 2014. Vol. 375. Pp. 209-218.
5. Kunz O. The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures / O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, M. Jaeschke. VDI Verlag GmbH: Düsseldorf, 2007. 535 pp.
6. Kunz O. The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: an expansion of GERG-2004 / O. Kunz, W. Wagner // Journal of Chemical & Engineering Data. 2012. Vol. 57. No. 11. Pp. 3032-3091.

7. Michelsen M. L. Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures / M. L. Michelsen // Fluid Phase Equilibria. 1980. Vol. 4. Pp. 1-10.
8. Michelsen M. L. Partial derivatives of thermodynamic properties / M. L. Michelsen, J. Mollerup // AIChE Journal. 1986. Vol. 32. No. 8. Pp. 1389-1392.
9. Michelsen M. L. Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects / M. L. Michelsen, J. M. Mollerup. Holte: Tie-Line Publications, 2004. 382 pp.
10. Mollerup J. M. Calculation of thermodynamic equilibrium properties / J. M. Mollerup, M. L. Michelsen // Fluid Phase Equilibria. 1992. Vol. 74. Pp. 1-15.
11. Nichita D. V. Phase envelope construction for mixtures with many components / D. V. Nichita // Energy & Fuels. 2008. Vol. 22. No. 1. Pp. 488-495.
12. Nishiumi H. Generalization of the binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state by component family / H. Nishiumi, T. Arai, K. Takeuchi // Fluid Phase Equilibria. 1988. Vol. 42. Pp. 43-62.
13. Peng D. Y. A new two-constant equation of state / D. Y. Peng, D. B. Robinson // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 1976. Vol. 15. No. 1. Pp. 59-64.
14. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state / G. Soave // Chemical Engineering Science. 1972. Vol. 27. No. 6. Pp. 1197-1203.

Taiming LUO[1]
Alexei Yu. CHIRKOV[2]

UDC 536.77

PHASE ENVELOPE CONSTRUCTION FOR MIXTURES USING HIGHLY ACCURATE HELMHOLTZ ENERGY EQUATION OF STATE

[1] Postgraduate Student,
Department of Thermal Physics,
Bauman Moscow State Technical University
luotaiming@yandex.ru

[2] Dr. Sci. (Phys.-Math.),
Head of the Department of Thermal Physics,
Bauman Moscow State Technical University
chirkov@bmstu.ru

Abstract

Phase envelope construction for mixtures is very important in the oil and gas industry. The most widely used model for phase envelope construction is Peng — Robinson equation of state (PR-EOS) due to its simplicity. In order to construct phase envelopes of natural gas, a highly accurate Helmholtz energy equation of state GERG-2008 was proposed. In this work, the accuracy of phase envelopes calculated by a highly accurate equation of state GERG-2008, simplified GERG-2008 and traditional cubic PR-EOS was analyzed. The pressure-based algorithm is used to calculate phase envelopes. Phase envelopes of the methane—ethane mixtures were constructed and compared with reference data.

The results show that phase envelopes can be constructed with GERG-2008 in high accuracy. PR-EOS has good accuracy in phase envelope construction under low pressure. The simplified GERG-2008 also works well under low pressure; however, as pressure increases, it performs worse than the simpler PR-EOS, especially in the vicinity of critical point. Besides, a modified

Citation: Luo Taiming, Chirkov A. Yu. 2020. “Phase envelope construction for mixtures using highly accurate Helmholtz energy equation of state”. Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 6, no. 4 (24), pp. 8-27.
DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-4-8-27

© University of Tyumen

density solver for the complicated GERG-EOS was proposed. Calculations show that the proposed density solver can provide reliable results.

Keywords

Phase envelope construction, highly accurate Helmholtz energy equation of state, Peng — Robinson equation of state.

DOI: 10.21684/2411-7978-2020-6-4-8-27

REFERENCES

1. Zakharova I. G., Mashchitskiy I. E. 2015. "Method for calculating discrete functions of phase diagrams of multicomponent hydrocarbon systems based on cubic equations of state". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 1, no. 3, pp. 147-154. [In Russian]
2. Mashchitskiy I. E., Zakharova I. G. 2018. "The calculation of discrete functions of phase behavior characteristic curves for multicomponent hydrocarbon systems". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 4, no. 3, pp. 103-119 [In Russian]
3. Burden R. L., Faires J. D. 2001. Numerical Analysis, Pacific Grove, CA: Thomson Learning.
4. Gernert J., Jager A., Span R. 2014. "Calculation of phase equilibria for multi-component mixtures using highly accurate Helmholtz energy equation of state". Fluid Phase Equilibria, vol. 375, pp. 209-218.
5. Kunz O., Klimeck R., Wagner W., Jaeschke M. 2007. The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures , VDI Verlag GmbH: Düsseldorf.
6. Kunz O., Wagner W. 2012. "The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: an expansion of GERG-2004". Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 57, no. 11, pp. 3032-3091.
7. Michelsen M. L. 1980. "Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures". Fluid Phase Equilibria, vol. 4, pp. 1-10.
8. Michelsen M. L., Mollerup J. 1986. "Partial derivatives of thermodynamic properties". AIChE Journal, vol. 32, no. 8, pp. 1389-1392.
9. Michelsen M. L., Mollerup J. M. 2004. Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects. Holte: Tie-Line Publications.
10. Mollerup J. M., Michelsen M. L. 1992. "Calculation of thermodynamic equilibrium properties". Fluid Phase Equilibria, vol. 74, pp. 1-15.
11. Nichita D. V. 2008. "Phase envelope construction for mixtures with many components". Energy & Fuels, vol. 22, no. 1, pp. 488-495.
12. Nishiumi H., Arai T., Takeuchi K. 1988. "Generalization of the binary interaction parameter of the Peng-Robinson equation of state by component family". Fluid Phase Equilibria, vol. 42, pp. 43-62.
13. Peng D. Y. 1976. "A new two-constant equation of state". Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, vol. 15, no. 1, pp. 59-64.
14. Soave G. 1972. "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state". Chemical Engineering Science, vol. 27, no. 6, pp. 1197-1203.