ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 93, № 4, с. 503–507

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 004.94 : 66.011

РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ПО УРАВНЕНИЯМ СОСТОЯНИЯ SRK И PR НА ОСНОВЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ БИНАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2019 г. А. С. Васильев[a,*], Т. Н. Гартман[a]

[a] *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

**e-mail: alexandr.s.vasilyev@gmail.com*

Поступила в редакцию 06.06.2018 г.

Разработан метод определения параметров бинарного взаимодействия (далее ПБВ) для полуэмпирических уравнений состояния Соава–Редлиха–Квонга (SRK) и Пенга–Робинсона (PR) и реализован алгоритм, основанный на обработке экспериментальных данных о критических параметрах бинарных пар многокомпонентных смесей. Также был реализован многовариантный алгоритм решения прямой задачи предсказания критических параметров многокомпонентных смесей. Произведены сравнение точности расчета и оценка необходимости использования ПБВ для расчета критических свойств многокомпонентных смесей с использованием уравнений состояния SRK и PR.

Ключевые слова: параметры бинарного взаимодействия, уравнения состояния, критические свойства

DOI: 10.1134/S0044453719040290

Изучение фазового равновесия жидкость–пар (газ) необходимо при исследовании и разработке многих химических процессов, таких как нефте- и газохимия, а также транспортировка газа по трубам под высоким давлением. В литературе можно найти большое количество критических параметров смесей, но только около 10% для трех- и более компонентных смесей. В случае отсутствия таких данных для многокомпонентных смесей, пользуются методами их компьютерного моделирования на основании данных о критических свойствах индивидуальных веществ. В частности, решение кубических полуэмпирических уравнений состояния является подходящим методом предсказания фазового равновесия при средних и высоких давлениях и критических свойств многокомпонентных смесей. Однако, в большинстве случаев отсутствуют параметры бинарного взаимодействия (ПБВ) и расчет приходится проводить без их учета.

Уравнение Ван-дер-Ваальса было предложено в 1873 году. Это стало первым шагом на пути к моделированию фазовых равновесий с применением уравнений состояния. Почти 100 лет спустя в 1949 году О. Редлихом и Дж. Квонгом [1] была получена первая удачная модификация этого уравнения. Дальнейшее изменение этого уравнения было разработано Г. Соавом [2], он предложил учитывать ацентрический фактор Питцера при расчете коэффициентов. Еще одна модификация этого уравнения была предложена Д. Пенгом и Д.Б. Робинсоном [3].

Существуют другие, более сложные и точные, уравнения, такие как PSRK [4], но для них требуются дополнительные параметры модели UNIFAC [5], которые, на данный момент, доступны для ограниченного количества функциональных групп, так как их определение требует проведения специального исследования. На практике, особенно при расчетах технологических процессов, уравнения SRK и PR часто дают неплохое приближение, требуя при этом, существенно меньшее число параметров, в особенности для многокомпонентных смесей.

Также кубические полуэмпирические уравнения состояния могут использоваться для расчета ряда термодинамических свойств паро(газо)-жидкостных систем, таких как энтальпия, энтропия и коэффициент сжимаемости, которые можно использовать для описания свойств реальных газов [6, 7].

Важным ресурсом для увеличения точности расчета является использование ПБВ, поэтому важно разработать компьютерные методы их точного определения.

ОПИСАНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО АЛГОРИТМА

Расчет ПБВ подразумевает использование любого алгоритма оптимизации для нахождения минимума целевой функции, в виде которой нами

Рис. 1. Алгоритм расчета ПБВ по экспериментальным данным о критических свойствах бинарных смесей.

предлагается использовать расчет средней квадратичной относительной погрешности предсказания всех возможных критических свойств системы ($T^{крит}$, $P^{крит}$, $V^{крит}$), по которым имеются экспериментальные данные (рис. 1). В качестве критериальной функции используется уравнение

$$d = w_1\left(\frac{T_{эксп}^{крит} - T_{расч}^{крит}}{T_{эксп}^{крит}}\right)^2 + w_2\left(\frac{P_{эксп}^{крит} - P_{расч}^{крит}}{P_{эксп}^{крит}}\right)^2 + w_3\left(\frac{V_{эксп}^{крит} - V_{расч}^{крит}}{V_{эксп}^{крит}}\right)^2, \quad (1)$$

где w_1, w_2 и w_3 – весовые коэффициенты.

Однако экспериментальные значения $V^{крит}$ не всегда можно найти в литературе, поэтому в данной работе весовой коэффициент w_3 принимается равным нулю и, следовательно, $V^{крит}$ не будет учитываться оптимизационным алгоритмом.

Следует отметить, что для определения ПБВ в критерий (1) можно также включить и рассогласование расчетных и экспериментальных равновесных данных бинарных пар, но в данной работе такой способ не рассматривается.

Найденные таким образом ПБВ, представленные в виде симметричной матрицы с нулевыми диагональными элементами, используются для более точного предсказания критических свойств

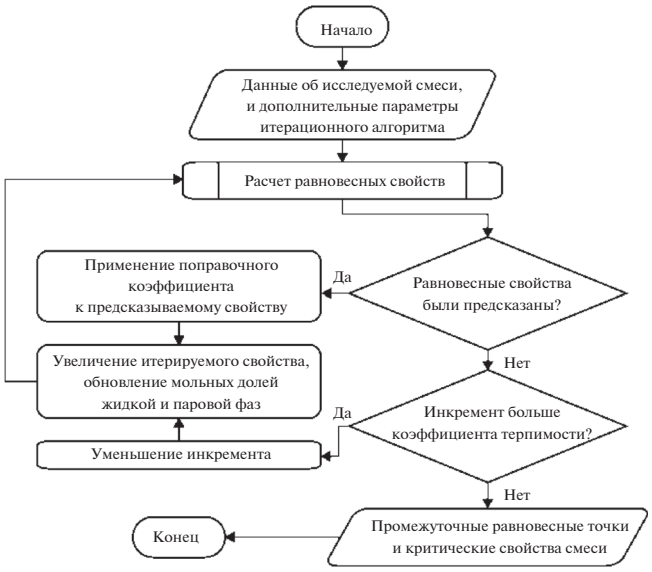

Рис. 2. Алгоритм решения многовариантной прямой задачи предсказания критических свойств смеси.

многокомпонентных смесей с использованием уравнений SRK и PR.

Определяемый ПБВ зависит от выбранных весов для уравнения (1) и от минимального шага итерационного алгоритма. ПБВ, оптимизированный при одних исходных параметрах итерационного алгоритма, будет давать различные результаты для измененных исходных параметров при решении прямой задачи.

Если принять за единицу сумму весов в уравнении (1), то анализ результатов расчета данного алгоритма при различных начальных условиях показал, что оптимальными для w_1 и w_2 являются значения 0.8 и 0.2 соответственно. Использование данных весов позволяет добиться меньшей суммарной (по $T^{крит}$ и $P^{крит}$) относительной ошибки предсказания (СООП).

Реализованный многовариантный алгоритм расчета критических свойств многокомпонентной системы с решением прямой задачи представлен на рис. 2. Для прогнозирования критических свойств многокомпонентных смесей в разработанном алгоритме предусмотрено четыре варианта: при известном состоянии жидкой или паровой фазы осуществляется пошаговое изменение температуры (давления) с определением равновесного давления (температуры) вплоть до критического состояния [8]. Критерием окончания алгоритма поиска критических свойств служит невозможность решения кубического уравнения [7] с получением трех натуральных корней (коэффициентов сжимаемости) и, как следствие, равенство коэффициентов фугитивности и мольных объемов жидкой и газовой (паровой) фаз.

Таблица 1. ПБВ, полученные в данной работе для уравнения состояния SRK

C_2H_6	0.1132			
C_3H_8	−0.06875	−0.09981		
N_2O	0.004317	0.06276	−0.1115	
SF_6	0.02567	0.1393	–	0.01565
	CO_2	C_2H_6	C_3H_8	N_2O

Таблица 2. ПБВ, полученные в данной работе для уравнения состояния PR

C_2H_6	0.1068			
C_3H_8	−0.09107	−0.0966		
N_2O	0.005363	0.05661	−0.1128	
SF_6	0.03486	0.1288	–	0.008159
	CO_2	C_2H_6	C_3H_8	N_2O

Таблица 3. Сравнение результатов расчета по уравнениям состояния SRK, PR и PSRK с экспериментальными данными для некоторых составов смеси CO_2–C_2H_6–SF_6

X_1	X_2	$T_{эксп}^{крит}$, K	$T_{SRK}^{крит}$ $T_{PR}^{крит}$, K $T_{PSRK}^{крит}$	$\Delta T_{SRK}^{крит}$ $\Delta T_{PR}^{крит}$, % $\Delta T_{PSRK}^{крит}$	$P_{эксп}^{крит}$, МПа	$P_{SRK}^{крит}$ $P_{PR}^{крит}$, МПа $P_{PSRK}^{крит}$	$\Delta P_{SRK}^{крит}$ $\Delta P_{PR}^{крит}$, % $\Delta P_{PSRK}^{крит}$
0.1009	0.7997	297.47	297.74	0.09	4.77	4.74	0.64
			297.60	0.05		4.74	0.75
			297.24	0.08		4.83	1.22
0.1997	0.7004	294.43	295.28	0.29	4.91	4.87	0.90
			295.03	0.20		4.86	1.06
			294.35	0.03		4.98	1.30
0.0997	0.6992	294.57	295.82	0.42	4.52	4.55	0.59
			295.60	0.35		4.54	0.32
			294.64	0.02		4.60	1.79
0.1988	0.6002	292.32	293.96	0.56	4.66	4.66	0.05
			293.77	0.50		4.67	0.11
			292.43	0.04		4.76	2.02
0.2998	0.5006	290.52	293.04	0.87	4.83	4.82	0.21
			292.60	0.72		4.81	0.41
			290.76	0.08		4.91	1.47

Из четырех возможных вариантов расчета оптимальным оказался вариант с заданными мольными долями компонентов в жидкой фазе и с предсказанием давления при увеличивающейся, вплоть до выполнения критерия окончания, температуре. Данному алгоритму требуется меньшее число итераций по сравнению с алгоритмом с предсказываемой температурой и, следовательно, он занимает меньше времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По экспериментальным данным [9–11] для девяти бинарных смесей: CO_2–C_2H_6, CO_2–N_2O, CO_2–SF_6, CO_2–C_3H_8, C_2H_6–C_3H_8, C_2H_6–SF_6, N_2O–C_2H_6, N_2O–C_3H_8, N_2O–SF_6, были оптимизированы ПБВ (табл. 1, 2).

Сравнение рассчитанных критических свойств некоторых составов трехкомпонентной смеси CO_2–C_2H_6–SF_6 с экспериментом представлено в табл. 3. Критические параметры, предсказанные по уравнению PSRK, и экспериментальные данные были взяты из работы Свена Хорстманна и др. [11]. На рис. 3, 4 представлена зависимость точности предсказания критических свойств от полноты заполнения матрицы ПБВ для трехкомпонентной системы.

В табл. 4, 5 приведены некоторые предсказанные критические свойства одной трехкомпонентной смеси (CO_2–N_2O–C_3H_8) и одной четырехкомпонентной (CO_2–N_2O–C_2H_6–SF_6), экспериментальными данными по которым авторы не располагают.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из 28 проанализированных составов данной трехкомпонентной смеси (CO_2–C_2H_6–SF_6) для 17 из них СООП составила менее 3%, для 10 от 3 до 7%, также присутствует один состав для которого СООП составила приблизительно 11%.

В большинстве случаев данные, предсказанные по уравнениям состояния SRK и PR, оказались незначительно хуже (разница между СООП

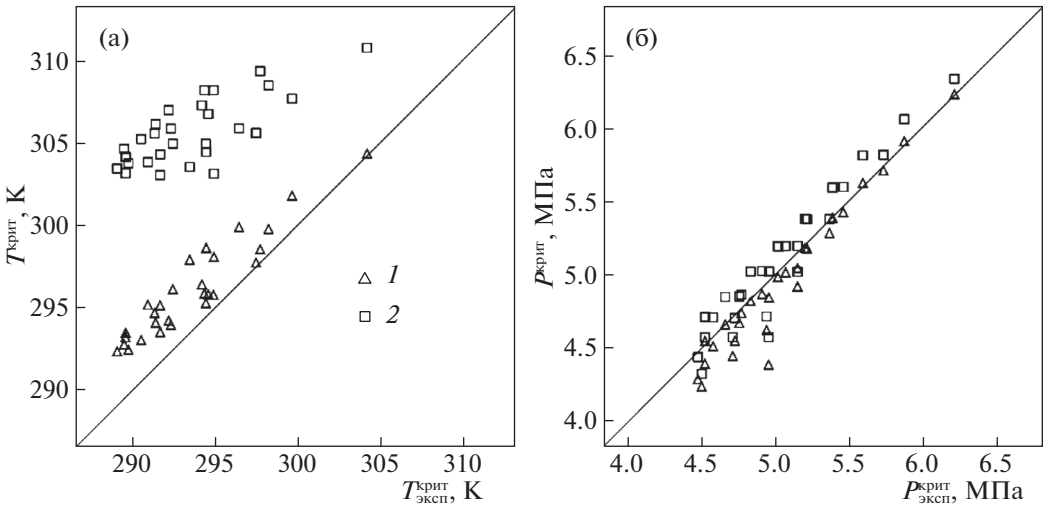

Рис. 3. Зависимости: а – рассчитанных критических температуры ($T^{крит}$) и б – давления ($P^{крит}$) смеси CO_2–C_2H_6–SF_6 от использования ПБВ; *1* – учитываются все ПБВ, *2* – ни один ПБВ не учитывается.

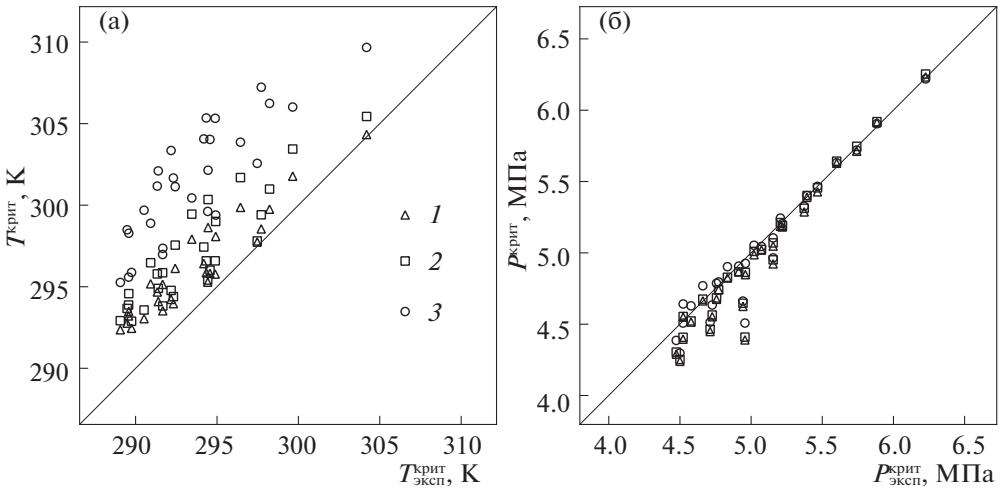

Рис. 4. Зависимости рассчитанных критических температуры и давления смеси CO_2–C_2H_6–SF_6 от частичного заполнения матрицы ПБВ: *1* – учитываются все ПБВ, *2* – без использования ПБВ для одной пары (CO_2–SF_6), *3* – без использования ПБВ для двух пар (CO_2–SF_6 и C_2H_6–SF_6).

по уравнению PSRK и СООП по уравнению PR (SRK) менее 2%), а в 5 точках незначительно лучше по сравнению с PSRK.

В общем случае среднее арифметическое значение СООП по уравнению PSRK составило ~1%, а по уравнениям SRK и PR ~3% с учетом всех ПБВ (рис. 3), что в пересчете на натуральные величины является отклонением около 9° по температуре и около 0.17 МПа по давлению.

При расчете без учета ПБВ среднее арифметическое значение СООП по уравнениям SRK и PR составило ~7% (рис. 3). Использование ПБВ только для одной бинарной пары (CO_2–C_2H_6) дает улучшение в точности предсказания почти в два раза (рис. 4).

Полученные результаты показывают, что использование ПБВ при расчете критических свойств многокомпонентных смесей значительно улучшает точность их предсказания, более того увеличения точности предсказания можно достичь даже при частичном заполнении матрицы ПБВ.

Таким образом, разработаны алгоритмы решения прямой и обратной задачи прогнозирования критических свойств произвольной многокомпонентной смеси на основе определения ПБВ по экспериментальным данным бинарных пар этой смеси.

Рассчитаны ПБВ для девяти бинарных смесей и предсказаны критические свойства некоторых

Таблица 4. Предсказанные критические свойства некоторых составов смеси CO_2–N_2O–C_3H_8

X_1	X_2	$T_{SRK}^{крит}$, K $T_{PR}^{крит}$	$P_{SRK}^{крит}$, МПа $P_{PR}^{крит}$	$V_{SRK}^{крит}$, $\frac{м^3}{кмоль}$ $V_{PR}^{крит}$
0.83	0.15	306.13	7.158	0.119
		306.37	7.172	0.109
0.23	0.06	354.14	4.767	0.210
		355.14	4.770	0.185
0.16	0.55	332.75	5.966	0.156
		333.48	5.978	0.144
0.4	0.35	327.38	6.109	0.153
		328.33	6.117	0.135
0.05	0.59	338.66	5.731	0.164
		339.30	5.748	0.148

Таблица 5. Предсказанные критические свойства некоторых составов смеси CO_2–N_2O–C_2H_6–SF_6

X_1	X_2	X_3	$T_{SRK}^{крит}$, K $T_{PR}^{крит}$	$P_{SRK}^{крит}$, МПа $P_{PR}^{крит}$	$V_{SRK}^{крит}$, $\frac{м^3}{кмоль}$ $V_{PR}^{крит}$
0.13	0.15	0.23	300.18	4.392	0.193
			299.99	4.392	0.179
0.23	0.06	0.15	302.36	4.362	0.188
			301.84	4.360	0.180
0.16	0.55	0.15	300.59	5.804	0.144
			300.47	5.796	0.134
0.4	0.35	0.04	301.91	5.783	0.148
			301.42	5.777	0.136
0.05	0.59	0.15	301.21	5.481	0.155
			301.35	5.485	0.143

составов двух трехкомпонентных и одной четырехкомпонентной смеси.

По полученным данным можно сказать, что предсказанные без учета ПБВ критические свойства многокомпонентной смеси в большинстве случаев не являются корректными. Также для исследуемых в этой работе смесей не наблюдается явного отличия в точности расчета критических свойств по уравнениям состояния SRK и PR.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Redlich O., Kwong J.N.S.* // Chem. Rev. 1949. V. 44. № 1. P. 233.
2. *Soave G. et al.* // Chem. Eng. Sci. 1972. V. 27. P. 1197.
3. *Peng D., Robinson B.D.* // Ind. Eng. Chem., Fundam. 1976. № 1. P. 59.
4. *Holderbaum T.* Die Vorausberechnung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten mit einer Gruppenbeitragszustandsgleichung. D.: VDI-Verl., 1991. 147 s.
5. *Horstmann S. et al.* // Fluid Phase Equilibria, 2005. V. 227. P. 157.
6. *Морачевский А.Г. и др.* Термодинамика равновесия жидкость–пар Л.: Химия, 1989. 344 с.
7. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х ч. Ч. 1. М.: Мир, 1989. 304 с.
8. *Gmehling J., Kolbe B.* Thermodynamik. New York: Thieme, 1988. 288 s.
9. *Horstmann S. et al.* // Chem. Ing. Tech. 1999. № 7. P. 839.
10. *Horstmann S. et al.* // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. P. 6905.
11. *Horstmann S. et al.* // AIChE Journal. V. 48. № 10. P. 2350.