



状态方程在轻烃回收工艺 计算中的精确度

金 汀 罗荣全

(四川石油管理局天然气研究所)

内容提要 本文将三个常用的状态方程——BWRS、GDSRK和SRK等方程的计算值与文献值作比较,验证它们在轻烃加工工艺核算及热力学分析中的准确度,并预计方程可能带来的误差。

对某个工况的计算,常采用图表、经验关联式或状态方程。但对整个装置作模拟或核算时,由于计算过程庞大、繁杂,图表和经验关联式往往难以胜任,且精确度也不合要求,因此状态方程的应用就尤有必要了。目前已发展的状态方程有上百个,由于每个状态方程在关联时都有一定的限制条件,因此针对不同性质的物系选择相应的方程是十分重要的。在轻烃工艺计算中,BWRS、GDSRK和SRK等方程是常用的。在文献中可见到不少用过这几个方程编写的计算程序和计算总结,但对它们的综合分析、详细比较,尤其是参数的误差而引起结果误差的分

析则少见。本文以常见的烃加工中几个工况为依据,对这三个方程计算值与文献计算值作比较,并分析因工艺参数测量上的误差给计算结果带来的影响。

露点和泡点压力

露、泡点计算是烃加工过程较为常见的一个工况。表1和表2分别是用状态方程计算的三元混合体系的露点压力、泡点压力以及计算值与文献值的偏差。从计算结果可以看到,这三个状态方程的露点压力比较接近实测值,但GDSRK方程的泡点压力计算值比组成号IV的文献值大0.762MPa。从总体来

(上接66页)

节 点 参 数 表 4

节 点 NO	高 程 m	压 力 MPa	输 入 ka/s
1	0	2.4134	? 19.95
2	0	? 1.9417	-4.69
3	0	? 1.8338	-7.04
4	0	? 1.8544	-3.52
5	0	? 1.6377	-4.69

要的是用此法对管网分析时,不需估计初

值,这无疑会大大减少操作者的工作,同时也避免了估计初值时可能造成的差错。这一点对于一个大型系统更有意义。

本方法不受输送介质性质的约束,同时适用于气、液两种管网的稳态分析,这就增大了它的应用范围及适用性。

参 考 文 献

- [1] Gray Z. Watters, Modern Analysis and Control of Unsteady Flow in Pipelines, Ann Arbor Science Publisher's Inc. 1979

(本文收到日期 1987年6月3日)

看,以BWRS方程为佳。

露点压力比较 表 1

温 度 (K)	实验 压力 ⁽¹⁾ (MPa)	BWRS方程		GDSRK方程		SRK方程	
		压 力 (MPa)	绝对 偏差	压 力 (MPa)	绝对 偏差	压 力 (MPa)	绝对 偏差
(I) 172.06	0.680	0.604	0.74	0.593	0.87	0.601	0.79
(II) 199.83	1.361	1.233	1.28	1.232	1.29	1.244	1.17

组成 (I) (mol%): $C_1=96.9$, $C_2=2.8$, $C_3=0.3$

组成 (II) (mol%): $C_1=89.3$, $C_2=9.8$, $C_3=9.0$

泡点压力比较 表 2

编 号	文献 ⁽²⁾ (MPa)	BWRS方程		GDSRK方程		SRK方程	
		压 力 (MPa)	绝对 偏差	压 力 (MPa)	绝对 偏差	压 力 (MPa)	绝对 偏差
I	0.550	0.530	0.20	0.565	-0.15	0.519	0.31
II	4.800	4.740	0.60	4.799	0.01	4.617	1.83
III	0.650	0.575	0.75	0.823	-1.73	0.571	0.79
IV	1.310	1.400	-0.90	2.072	-7.62	1.155	1.55

温度 (°C) 及组成 (mol%)

(I): $T = -137.15^\circ\text{C}$, $N_2 = 0.84$, $C_1 = 90.43$, $C_3 = 8.73$,

(II): $T = -82.15^\circ\text{C}$, $N_2 = 3.71$, $C_1 = 92.61$, $C_3 = 3.68$,

(III): $T = -148.15^\circ\text{C}$, $N_2 = 8.73$, $C_1 = 90.19$, $C_3 = 1.08$,

(IV): $T = -142.15^\circ\text{C}$, $N_2 = 15.93$, $C_1 = 69.34$, $C_3 = 14.73$

汽液相平衡计算

在三种不同工况条件下,对5元混合物的汽液相组成,相平衡常数以及汽化率的计算值与实测值进行对比,结果列于表3~5。

对烃类的汽液相组成、相平衡常数、三个状态方程的计算值与实测值皆吻合得很好。GDSRK方程预测的氮气液相组成稍偏高,但其余的均较好。对汽化率的预测,表4中间用BWRS方程预测值的绝对偏差达0.058,较其余点的偏差(低于0.02)要高些。

混合组分焓

表6是状态方程预测甲烷(含量72.0%)

和丙烷(含量28.0%)二元混合物的焓差($H-H^0$)以及与文献^[2]值相比的相对偏差。从计算的结果可知,对于甲烷和丙烷混合物,用GDSRK方程计算的焓值精度不低于BWRS方程计算的焓值精度。

单组分焓、熵

用三个状态方程分别对甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷和异戊烷的焓($H-H^0$)、熵($S-S^0$)进行预测。算得的焓、熵相对偏差的最大值和算术平均值见表7。显然, BWRS方程预测的焓、熵值较GDSRK方程和SRK方程为好。对BWRS方程,焓值的算术平均相对偏差在2~6%之间,最大偏差是12.4%;熵的平均相对偏差低于3.5%,最大偏差14.42%。对GDSRK和SRK两个方程,焓的平均相对偏差在6~18%之间,最大偏差达39.7%,熵的平均相对偏差在2~14.5%之间;最大偏差高达46.6%。

等熵效率

膨胀机的等熵效率是评价膨胀机的重要指标。该值与焓、熵值、汽液相组成的计算有着十分密切的联系。以两个实际的工艺条件为例,分别用三个状态方程计算出等熵效率,并与文献发表的值作了比较(表8)。

工况 (I):

组成 (体%): $\text{CO}_2 = 0.4563$,

$\text{N}_2 = 1.5344$, $\text{C}_1 = 79.6515$,

$\text{C}_2 = 11.7274$, $\text{C}_3 = 5.3106$,

$i\text{C}_4 = 0.5761$, $n\text{C}_4 = 0.5941$,

$i\text{C}_5 = 0.0796$, $n\text{C}_5 = 0.0333$,

$$C_3 = 0.0110, C_7 = 0.0014,$$

$$C_2 = 0.0001, C_9 = 0.0001,$$

$$C_{10} = 0.0001.$$

$$T = 181K \quad P = 2.81MPa \text{时}$$

实测值^[1]与计算值比较 表3

组 分		N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄
总组成 Z _i		3.810	90.56	4.05	1.21	0.37
液相组成 mol%	实 测 值	1.050	80.21	12.45	4.79	1.50
	B 计算值	0.980	80.19	12.68	1.66	1.49
	G "	0.790	79.85	12.95	4.87	1.55
	S "	1.020	80.01	12.69	4.77	1.51
汽相组成 mol%	实 测 值	4.650	93.84	1.40	0.10	0.01
	B 计算值	4.720	93.92	1.26	0.092	0.0092
	G "	4.750	93.88	1.29	0.075	0.006
	S "	4.700	93.92	1.29	0.076	0.006
相平衡常数	实 测 值	4.390	1.17	0.112	0.0213	0.0072
	B 计算值	4.80	1.17	0.0992	0.0197	0.00616
	G "	6.03	1.18	0.10	0.0154	0.0039
	S "	4.60	1.17	0.102	0.0159	0.0041
汽化率	实 测 值	0.756				
	B 计算值	0.756				
	G "	0.764				
	S "	0.758				

注：表中B代表BWRS，G代表GDSRK，S代表SRK，表4、5亦同。

膨胀机进口条件： $T_1 = -26.15^\circ\text{C}$ ， $P_1 = 1.404\text{MPa}$ ；出口条件： $T_2 = -46.0^\circ\text{C}$ ， $P_2 = 0.828\text{MPa}$ 。

工况（II）：

组成（体%）： $\text{CO}_2 = 0.03914$ ，

$$N_2 = 0.52581, C_1 = 92.45898,$$

$$C_2 = 5.1879, C_3 = 1.20415, iC_4 = 0.16356,$$

$$nC_4 = 0.13948, iC_5 = 0.08630, nC_5 =$$

$$0.07827, C_6 = 0.1164.$$

$$T = 177.61K \quad P = 2.74MPa \text{时}$$

实测值^[1]与计算值比较 表4

组 分		N ₂	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄
总组成 Z _i		3.94	90.74	3.84	1.11	0.37
液相组成 mol%	实 测 值	1.34	85.69	8.94	3.04	0.99
	B 计算值	1.40	87.25	7.95	2.53	0.86
	G 计算值	1.07	86.06	8.94	2.93	0.996
	S 计算值	1.38	86.24	8.61	2.81	0.95
汽相组成 mol%	实 测 值	5.38	93.49	1.00	0.11	0.02
	B 计算值	5.82	93.32	0.80	0.056	0.0063
	G 计算值	5.62	93.48	0.86	0.044	0.0038
	S 计算值	5.54	93.56	0.84	0.044	0.0038
相平衡常数	实 测 值	4.03	1.09	0.112	0.0335	0.0169
	B 计算值	4.14	1.09	0.10	0.022	0.00727
	G 计算值	5.26	1.09	0.096	0.015	0.00377
	S 计算值	4.00	1.084	0.098	0.016	0.00398
汽化率	实 测 值	0.632				
	B 计算值	0.574				
	G 计算值	0.631				
	S 计算值	0.615				

膨胀机进口条件： $T_1 = -54.0^\circ\text{C}$ ， $P_1 = 3.58\text{MPa}$ ；出口条件： $T_2 = -79.76^\circ\text{C}$ ， $P_2 = 1.825\text{MPa}$ 。

GDSRK和SRK方程精度不及BWRS。

温度压力对等熵效率的影响

利用状态方程预测膨胀机的等熵效率，除了与方程本身精度有关外，工艺参数测量的误差也将对该值有一定的影响。为了考查因膨胀机进、出口温度及压力的测量误差而引起效率计算的误差，本法选用表8中的工况I为基准，将算得的结果汇于表9。

表中“0”表示与基准值一致；“+”

$T = 201.86\text{K}$ $P = 3.83\text{MPa}$ 时
 实测值^[1]与计算值比较 表 5

组 分		N_2	C_1	C_2	C_3	iC_4
总组成 Z_i		4.14	90.73	3.73	1.06	0.34
液相组成 mol%	实 测 值	0.77	61.59	17.71	13.38	6.55
	B 计算值	0.74	59.31	19.03	14.38	6.54
	G 计算值	0.65	62.73	17.58	13.14	5.90
	S 计算值	0.81	62.94	17.40	13.00	5.86
汽相组成 mol%	实 测 值	4.30	91.96	3.10	0.54	0.10
	B 计算值	4.28	92.06	3.08	0.49	0.077
	G 计算值	4.31	92.10	3.05	0.47	0.068
	S 计算值	4.30	92.10	3.06	0.47	0.069
相平衡常数	实 测 值	4.75	1.49	0.174	0.0405	0.0141
	B 计算值	5.82	1.55	0.162	0.0344	0.0117
	G 计算值	6.63	1.47	0.174	0.0356	0.0114
	S 计算值	5.30	1.46	0.176	0.0364	0.0118
汽化率	实 测 值			0.958		
	B 计算值			0.959		
	G 计算值			0.953		
	S 计算值			0.953		

表示高于基准值,“-”表示低于基准值。
 效率的相对误差根据基准值83.75算得。

由表9的结果可知,对本工况而言,膨胀机的进、出口温度及压力对等熵效率的计算有较大的影响。当出口温度误差 $\pm 1^\circ\text{C}$ 时,效率的相对误差达9%左右;而出口温度的误差降为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 时,效率的误差降为5%左右;当进出温度同时偏高或偏低 1°C 时,效率的误差约4%;但当进口温度偏低 1°C 而出口温度偏高 1°C 时,效率的误差就达15%。当进、出口压力分别误差 $\pm 0.05\text{MPa}$ 时,效率的误差分别约为9%和19%;进、出口压力降为 $\pm 0.01\text{MPa}$ 时,效率的误差分别约为2%和4%;而当同时误差 $\pm 0.05\text{MPa}$

时,效率误差约10%;当进口压力偏低0.05MPa而出口压力偏高0.05MPa时,则效率误差达33.8%。

因此,就本工况条件而言,不能忽视温度、压力的测量误差对等熵效率计算带来的影响,尤其是压力的误差。为了得到可靠的结果,温度的测量误差应低于 $\pm 0.5^\circ\text{C}$,压力的测量误差应低于 $\pm 0.01\text{MPa}$ 。

结果讨论

通过对三个状态方程的露、泡点压力及汽、液相平衡以及焓熵的计算比较,可以得出如下结论:

(1) 用这三个状态方程预测烃组分露点压力均有相当的精度。对含氮组分泡点压力的预测, BWRS方程的精度要优于SRK和GDSRK方程。

(2) 在平衡闪蒸计算中,这三个方程预测烃类的汽、液相组成及相平衡常数与实测值吻合得很好。对含 N_2 液相组成的计算, BWRS和SRK方程稍优于GDSRK方程。

(3) 尽管对于甲烷和丙烷组成的二元混合物, GDSRK和SRK方程预测的混合焓值有较高的精度,但对烃类单组分的焓预测, BWRS方程明显优于GDSRK和SRK方程。尤其是在温度较低的情况下, GDSRK和SRK方程计算的焓熵值与文献值偏差均可高达40%。

(4) BWRS方程计算的等熵效率与文献值比较一致。其结果优于GDSRK方程计算的值。

(5) 本文所讨论的膨胀机进、出口温度及压力的误差对等熵效率的影响是对工况(I)来说的,对于不同的工况也许不完全一致。但至少可提供这样一个信息,即,若要得到精确的计算结果,应尽可能地使用精度高的温度计和压力表,避免因测量误差而

二 元 混 合 焓 值 比 较

表 6

温 度 $^{\circ}\text{C}$	65.56	65.56	65.56	37.78	37.78	37.78	-101.11	-101.11	-101.11
压 力 MPa	3.402	6.805	13.609	3.402	6.805	13.609	3.402	6.805	13.609
实验焓值 kJ/kg	-41.87	-88.38	-173.04	-51.41	-113.29	-219.34	-450.78	-444.0	-441.70
BWRS 焓值 kJ/kg	-37.22	-84.45	-163.41	-49.49	-107.93	-206.24	-454.26	-450.87	-443.33
方 程 相对偏差%	11.10	4.45	5.56	3.75	4.73	5.97	-0.77	-1.54	-0.37
GDSRK 焓值 kJ/kg	-42.03	-87.50	-170.11	-50.32	-110.19	-214.95	-454.09	-451.09	-444.08
方 程 相对偏差%	0.40	0.99	1.69	2.12	2.73	2.0	-0.73	-1.59	-0.54
SRK 焓值 kJ/kg	-42.03	-87.50	-170.19	-50.32	-110.24	-214.95	-452.67	-449.65	-442.66
方 程 相对偏差%	0.40	0.99	1.65	2.12	2.70	2.0	-0.42	-1.27	-0.22

文献^[2]发表的温度、压力、焓均为英制，本文已换算为公制。

状 态 方 程 计 算 烃 类 单 组 分 的 焓 熵 偏 差

表 7

化 合 物	数 据 点	BWRS方程				GDSRK方程				SRK方程			
		焓相对偏差%		熵相对偏差%		焓相对偏差%		熵相对偏差%		焓相对偏差%		熵相对偏差%	
		最大值	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值
甲 烷	8	4.26	2.28	4.01	0.82	21.18	7.37	11.44	2.49	21.45	7.42	11.44	2.49
乙 烷	7	7.59	3.44	9.97	2.96	22.34	10.22	28.59	6.80	22.47	10.33	28.59	6.82
丙 烷	8	12.14	5.80	14.25	2.73	37.41	15.78	44.52	7.93	37.50	15.86	44.52	7.95
正丁烷	6	12.38	6.13	14.42	3.29	39.65	17.47	46.64	10.45	39.11	17.55	46.64	10.48
异丁烷	6	6.20	2.18	1.52	0.85	35.34	16.68	42.25	14.32	35.41	16.74	42.25	14.34
正戊烷	8	9.30	3.83	2.0	0.83	25.44	6.31	5.52	1.10	25.47	6.34	5.55	1.19
异戊烷	8	9.45	2.11	5.22	0.90	20.87	7.09	5.74	1.87	20.91	7.15	5.83	1.88

等 熵 膨 胀 效 率 比 较

表8

等熵 效率	BWRS方程计算值			GDSRK 方 程 计 算 值	SRK 方 程 计 算 值
	文 献	四川石油 设计 院	本 文		
工况 I	83.20 ^[4]	83.67	83.75	89.07	83.68
工况 II	74.09 ^[6]	76.0	75.32	78.23	72.92

造成计算结果的不准确。

综上所述，利用这三个状态方程预测汽、液相组成几乎有相同的精度。但对焓、熵的预测，BWRS方程要优于其余二方程。

虽然GDSRK和SRK方程计算的速度比BWRS方程快，但对轻烃回收工艺过程的有效能和能量分析，本文则倾向于使用BWRS方程。本工作中，朱利凯工程师提出许多宝贵的意见，沈俊如工程师提供了一些数据，在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] R. Banis and G. G. Haselden, The Measurement and Prediction of Enthalpies and Phase Equilibria in Natural Gas Mixture, "Proceeding of

温度压力误差对膨胀机效率计算的影响 表9

进口条件误差		出口条件误差		效率计算的影响	
温度 ℃	压力 MPa	温度 ℃	压力 MPa	等熵效率%	相 对 误差%
0	0	+0.50	0	79.78	-4.74
0	0	-0.50	0	87.76	4.79
0	0	+1.0	0	75.88	-9.40
0	0	-1.0	0	91.82	9.64
+1.0	0	0	0	82.81	-1.12
-1.0	0	0	0	79.12	-5.53
+1.0	0	+1.0	0	87.20	4.12
-1.0	0	-1.0	0	80.21	-4.23
+1.0	0	+1.0	0	71.23	-14.95
0	+0.01	0	0	82.26	-1.78
0	-0.01	0	0	85.29	1.83
0	+0.05	0	0	76.72	-8.39
0	-0.05	0	0	91.87	9.70
0	0	0	+0.01	86.99	3.87
0	0	0	-0.01	80.60	-3.76
0	0	0	+0.05	101.32	20.98
0	0	0	-0.05	69.26	17.30
0	+0.05	0	+0.05	92.30	10.21
0	-0.05	0	-0.05	75.53	-9.81
0	-0.05	0	+0.05	112.05	33.79

the International Conference on Liquefied Natural Gas", London, p117-134, 1969

[2] J. M. Mollerup and Ange Fredenslund, Prediction of Natural Gas Thermodynamic Properties, "Natural Gas Processing and Utilization", chapter 1, p1-24, April, 1976

[3] API, Selected Values of Properties of Hydrocarbons & Related Components, Vol. 4

[4] 桑 田 凝液回收透平膨胀机应用效率计算方法探讨,《石油与天然气化工》第12卷第4期p19-27 1983

(本文收到日期 1987年5月3日)



全国第一期油气储量学习班结束

全国第一期石油及天然气储量学习班于1987年8月20日至9月13日在北京石油部培训中心举办。来自全国19个油气区及地矿部从事石油及天然气储量工作的46名学员参加了学习。学习内容包括石油及天然气储量规范、用动态资料计算储量、地震新技术在储量计算中的应用、蒙特卡洛法估算地质储量及测井技术划分有效储集层等。全国储量委员会油气专业委员会为学员发了结业证书,学员们认为收获很大。

黄建章

58 How to Prevent Casing from Collapsing in Production Test Operation

In this work, the extrusion pressure acting to the production casing is discussed. The formulas for admitted maximum emptying depth inside production casing and for admitted minimum casing pressure when existing natural gas in well bore are derived, and the measures to prevent casing from collapsing in production test operation are presented also.

Chen Dahai

STORAGE /TRANSPORTATION /SURFACE CONSTRUCTION

62 Linear Method of Pipeline Network Steady Analysis

The principle and model of linear method, which are suitable not only for gas pipeline network, but also for liquid one, are proposed in this paper. The model and its applied problems are analysed and discussed. The analysing steps are described also. Finally, the method mentioned above is proved by the calculation examples.

Wang Shouxi

GAS PROCESSING AND UTILIZATION

67 Accuracy of State Equations in the Calculation of Light Hydrocarbons Recovery-ing Process

The values calculated from three state equations used commonly, i.e. EWRS, GDSRK and SRK are compared with that obtained from literatures to examine their accuracy in account of light hydrocarbon processing and in analysis of thermodynamics. The deviations which may be caused by these equations are estimated also.

Jin Ding, Luo Rongquan

73 Discussing on Surface Technology of Condensate Gas Field

Through analysis and comparison of surface separation conditions and technological process of a condensate gas field, some recommendation suggests are proposed in this paper.

Long Huaizu