

基于稳定性分析的平衡闪蒸计算

李剑峰 贺 三 夏 丹 任建勋 梁 颖

西南石油大学石油工程学院,四川 成都 610500

摘 要:相平衡计算时,对于汽-液两相体系,单纯依靠计算混合物饱和点,无法准确地判断其是否产生相分离。对于多相体系,不能依靠饱和点来判断混合物所处相区。基于 Gibbs 自由能最小化原理,利用稳定性分析能快速有效地确定混合物的相数,进而采用连续代入法进行指定相数的迭代计算,可以获得平衡闪蒸结果的严格解。举例探讨了稳定性分析在汽-液两相和汽-液-液三相平衡中的应用,并用连续代入法计算得到了各相组成。计算结果表明该法简单可靠,可用于石油天然气化工中的各类相平衡的严格计算。

关键词:Gibbs 自由能;稳定性分析;闪蒸计算;连续代入法

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2013.04.012

0 前言

相平衡计算是石油化工工业的基础工作之一,在新技术理论研究中占有重要地位。例如模拟计算高含硫气田水闪蒸分离后闪蒸气中 H_2S 的含量,以判断焚烧后 SO_2 排放量是否满足污染物排放要求^[1];液化天然气低温脱除 CO_2 时,须分析闪蒸分离的条件对分离效果的影响^[2];在 NGH(天然气水合物)储运中,研究如何改善 NGH 生成的相平衡条件^[3]等,都需要进行大量的平衡闪蒸计算。

由于相平衡计算前混合物相数未知,因此计算的重要一步是核实闪蒸问题是否成立。当在给定条件下混合物会产生相分离时才进行平衡闪蒸计算。通常可采用的一种方法是求出给定温度下的饱和压力^[4-6],饱和压力以下混合物会形成两相。该法需要先确定饱和点的类型(泡点或露点),对于近临界区以外的烃类混合物,可通过相关经验法则实现^[7]。但混合物在给定条件下可能不存在饱和点;对于某些混合物,在一定温度下可能存在两个露点,在较低的露点以下是单相的。另外,当计算出现问题时,也很难判断是不存在饱和点,还是迭代过程出现了数值问题^[8]。

严格来说,确定给定条件下相分离与否,是从所有可能的相组合和组分分布中找到体系 Gibbs 自由能处于最低状态的条件^[9]。当 Gibbs 自由能未达到最小时,混合物就会形成两相或多相。该法除判断相分离外,也可以为随后进行的闪蒸计算提供适当的初始值估计。

当稳定性分析显示混合物能形成两相或多相时,采用连续代入法进行指定相数的闪蒸计算。连续代入法形式简单,能满足大多数闪蒸计算的要求。

1 稳定性分析

混合物达到相平衡时应满足:各组分物料守恒;各相的温度和压力相同;各组分在各相中的化学势相等。除此之外,在平衡状态下,体系的能量应处于所有可能条件的最低值,可表达为:

$$(\partial G)_{P,T}=0 \quad (1)$$

$$(\partial^2 G)_{P,T}>0 \quad (2)$$

式中: G 为体系的 Gibbs 自由能量, J。

对于一个假想的单相流体,在某压力下用状态方程计算的二元体系的摩尔 Gibbs 自由能见图 1。与

收稿日期:2013-02-26

基金项目:四川省重点学科建设基金资助项目(SZD0416)

作者简介:李剑峰(1988-),男,重庆人,硕士研究生,主要从事油气集输工艺理论与技术的研究工作。

Gibbs 自由能曲线相切的线上两点代表有相同的化学势(如 B 和 D),表示 B 和 D 为两个平衡相。F 点的混合物可通过分为 B 和 D 两相达到更低的能级(F 变为 F'),那么作为单相它一定是不稳定的。而 A 点为一个稳定的相,它不能分为 B 和 D 两个相,因为如果降到 A' 处的能级则会出现一相的摩尔分数为负值,这在物理意义上是不可能的。

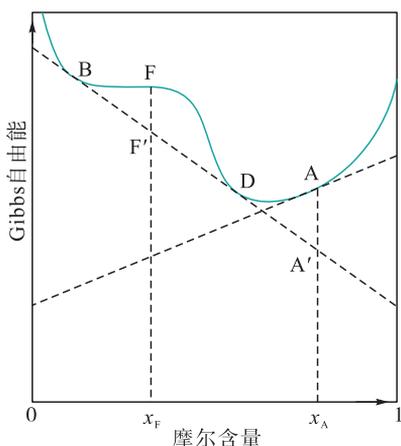


图1 某压力二元体系 Gibbs 自由能随组成的变化

对于多组分体系来说原理相同,只不过 Gibbs 自由能曲线变成了一个具有超切面的超曲面。可得到的结论是当 Gibbs 自由能面在所有浓度下都为上凹曲线时,混合物才保持一个稳定的单相,否则就会分成曲面和切面切点所指示的平衡相。判断混合物在给定条件下 Gibbs 自由能是否最小的过程称为稳定性分析,基于此原理得到的稳定方程为^[10]:

$$g(Y_1, Y_2, \dots, Y_n) = 1 + \sum_{i=1}^n Y_i (\ln Y_i + \ln(\phi_i)_2 - \ln z_i - \ln(\phi_i)_0 - 1) \quad (3)$$

式中: Y_i 为衡量新相中各组分物质的量的一个尺度; ϕ_i 为各组分逸度系数,下标 0 和 2 分别代表原来的单相和可能形成的新相; z_i 为原有相中各组分的摩尔分数。

当混合物在给定条件下稳定时式(3)在所有解处恒大于等于 0,因此需搜索其全局最小值。如果收敛时

$\min(g) < 0$ 或 $\sum_{i=1}^n Y_i > 1$, 则混合物不稳定,需进行平衡闪蒸计算。

对于气-液两相分析,可用下式估算新相的组成,

对于类液混合物:

$$Y_i = K_i z_i \quad (4)$$

对于类气混合物:

$$Y_i = \frac{z_i}{K_i} \quad (5)$$

式中: K_i 为相平衡常数。

通常情况下上述两组初值只需一组即可,对于烃类混合物,可选取仅由最轻组分或最重组分组成的单相。但对于不能清楚判断流体属性的临界区混合物来说都应作出估算。

K_i 的初值用 Wilson 公式进行估算:

$$\ln K_i = \ln \frac{P_{Ci}}{P} + 5.373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{Ci}}{T} \right) \quad (6)$$

式中: P_{Ci} 为各组分的临界压力, Pa; T_{Ci} 为临界温度, K; ω_i 为偏心因子; P 为体系压力, Pa; T 为体系温度, K。

应用稳定性分析的好处是,当混合物不稳定时,收敛的 K_i 可为随后的闪蒸计算提供适当的初始值估计。这有助于临界区的计算,因为在临界区必须作严格的初始 K_i 的估算。

2 平衡闪蒸计算

对于温度和压力下,进料组成为 (z_1, z_2, \dots, z_n) 的混合物,平衡闪蒸计算应包括:相数;气相分率 β ;各相组成。气-液两相闪蒸一般用 (y_1, y_2, \dots, y_n) 表示气相组成, (x_1, x_2, \dots, x_n) 表示液相组成。 x_i 和 y_i 可用式(7)表示:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1)\beta} \quad (7)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + (K_i - 1)\beta} \quad (8)$$

为了方便用迭代法求解,一般选用 Rachford-Rice 方程,其值随 β 增加而单调递减,

$$F(\beta) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + (K_i - 1)\beta} = 0 \quad (9)$$

如果 $K_i z_i > 1$ 且 $\frac{z_i}{K_i} > 1$, 那么式(9)会得到一个介于

0 和 1 之间具有物理意义的根。

如果前面所述的稳定性分析显示混合物会发生相分离,则用收敛后得到的 K_i 作为初始值求解式(9)。用牛顿迭代法得到 β 的迭代公式为:

$$\beta^{(k+1)} = \beta^{(k)} - \frac{F^{(k)}}{\left(\frac{dF}{d\beta} \right)^{(k)}} \quad (10)$$

式中: k 为迭代序号。

$F(\beta)$ 关于 β 的导数等于:

$$\frac{dF}{d\beta} = - \sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[1 + \beta(K_i - 1)]^2} \quad (11)$$

综上,闪蒸计算步骤可以描述为:a)由稳定性分析得到 K_i 的初始值;假设 β 初始值, $0 < \beta < 1$;b)由式(10)迭代得到满足式(9)的 β 解;c)根据式(7)、(8)计算得到 x_i 和 y_i ;d)根据状态方程计算气、液相的逸度系数 ϕ_i^L 和 ϕ_i^V ,得到 K_i 的新值, $K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}$;e)当 $\left| \frac{\phi_i^L x_i P}{\phi_i^V y_i P} - 1 \right| < \varepsilon$ 停止迭代,由式(9)得到正确的 β 解,进而得到汽、液相组成 y_i 和 x_i ,否则返回步骤 b)继续迭代。

上述方法称为连续代入迭代法。为了在迭代循环中将 β 值控制在 0~1 内,可采用以下制约措施:当式(10)求出的 $\beta^{(k+1)} > 1$ 时,则改取 $\beta^{(k+1)} = \frac{\beta^{(k)} + 1}{2}$;当 $\beta^{(k+1)} < 1$ 时,则改取 $\beta^{(k+1)} = \frac{\beta^{(k)}}{2}$ 。

对于可能产生三相(LLV)的多相体系,也可利用连续代入法进行闪蒸计算。不同之处在于需对气-液两相闪蒸计算结果进行稳定性分析,即比较两相区和三相区 Gibbs 自由能大小。如果稳定性分析结果表明两相区的 $\min(g)$ 小于 0,则进行多相闪蒸计算。

对于多相闪蒸,式(9)变为:

$$F(\beta_m) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i (K_{im} - 1)}{1 + \sum_{m=1}^{J-1} (K_{im} - 1) \beta_m} = 0 \quad (12)$$

式中: K_{im} 为各组分关于 J 相和 m 相的相平衡常数; β_m 为 m 相分率。 β_m 仍可利用牛顿迭代法求解。

式(7)和式(8)变为:

$$y_{ij} = \frac{z_i}{1 + \sum_{m=1}^{J-1} (K_{im} - 1) \beta_m} \quad (13)$$

$$y_{im} = \frac{K_{im} z_i}{1 + \sum_{m=1}^{J-1} (K_{im} - 1) \beta_m} \quad (14)$$

式中: y_{ij} 为 J 相中各组分的摩尔分数; y_{im} 为 m 相中各组分的摩尔分数。

3 计算举例

本文采用 Peng-Robinson 状态方程计算各组分的逸度系数。需要注意的是,当状态方程有三个实根(压缩因子根或摩尔体积根)时,应从最大和最小根中选出使体系 Gibbs 自由能较低的一个。状态方程所使用的各组分特性参数见表 1。

石油与天然气混合物在发生汽化、冷凝或经过节流阀时,会因为温度和压力的改变而发生闪蒸分离的

现象。考虑 Mix1 和 Mix2 两组典型的气体混合物,混合物摩尔组成见表 2。

表 1 各组分特性参数

组分	ω	T_c / K	P_c / kPa
CH ₄	0.011 5	190.7	4 641
C ₂ H ₆	0.098 6	305.4	4 884
C ₃ H ₈	0.152 4	369.9	4 257
n-C ₄ H ₁₀	0.201	425.2	3 797
CO ₂	0.238 9	304.1	7 370
H ₂ S	0.081	373.6	9 008
H ₂ O	0.344	647.3	22 120

表 2 混合物组成

组分	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	CO ₂	H ₂ S	H ₂ O
Mix1	0.94	0.027	0.007 4	0.025 6	-	-	-
Mix2	-	0.45	0.22	-	0.018	0.09	0.06

进行稳定性分析时,本文采用适应性强的内点法搜索式(3)的最小值,以避免传统的拟牛顿法(如 BFGS 算法)可能出现求解失败的情况。对 Mix1 在不同条件下的稳定性分析的结果见表 3。

表 3 Mix1 稳定性分析结果

编号	T / K	P / kPa	$\min(g)$	$\sum_{i=1}^n Y_i$	结果
1	270.6	3 039.7	0.321	0.679	稳定
2	239.5	7 106	-0.126	1.126	不稳定
3	212.93	9 092.7	1.70E-11	1	稳定
4	200.73	6 593.1	1.90E-11	1	稳定
5	187.6	4 553	1.62E-11	1	稳定
6	177.7	1 519.9	-46.73	47.736	不稳定

混合物在编号 2 和 6 的条件下是不稳定的,需进行平衡闪蒸计算。

由图 2 所示的混合物相包络线也可看出,点 2 和点 6 位于相包络曲线内的两相区。对于点 1,混合物在该温度下不存在饱和压力,因此不能通过饱和压力来判断是否产生相分离。对于点 2,在该温度下有两个露点,只有在较高的露点以下混合物才形成两相。然而利用稳定性分析可以快速有效地判断混合物的相数,减少不必要的麻烦。

对于 Mix2,由于有烃和水的存在,在一定条件下液相会分成液烃相和水相。经稳定性分析计算得知,在温度为 270 K、压力为 1 500 kPa 时混合物会产生相

分离,用连续代入法进行闪蒸计算的结果见表4。

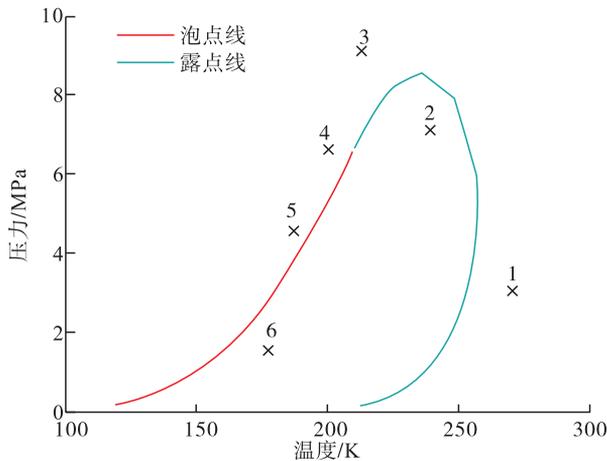


图2 Mix1相包络线

表4 Mix2闪蒸计算结果

组分	气相分率	气相组成 y_i	液相组成 x_i
C ₂ H ₆	-	0.501 1	0.268 6
C ₃ H ₈	-	0.183 1	0.351
CO ₂	0.78	0.216 4	0.051
H ₂ S	-	0.099	0.058
H ₂ O	-	0.000 4	0.271 4

然而对液相再次计算得知, $\min(g) = -0.017 4$,

$\sum_{i=1}^n Y_i = 1.017 4$, 混合物形成两相后仍是不稳定的,会继续产生相分离形成气-液-液三相。利用连续代入法得到液相最终结果见表5。

表5 Mix2液相闪蒸计算结果

组分	液烃相分率	水相分率	液烃相组成 x_{L1}	水相组成 x_{L2}
C ₂ H ₆	-	-	0.369 6	5.99E-11
C ₃ H ₈	-	-	0.483	5.26E-14
CO ₂	0.156	0.06	0.068 9	0.003 4
H ₂ S	-	-	0.078 3	0.004
H ₂ O	-	-	0.000 2	0.992 7

对液烃相分析时发现,用式(4)和式(5)两组初值分别求解式(3)时,其中一组收敛于恒解 x_{L1} ,另一组收敛于汽相组成 y_i ,而方程的值都为0。这证明了混合物处于 Gibbs 自由能最小的状态,并且达到了相平衡。

4 结论

本文将基于 Gibbs 自由能最小化原理的稳定性分

析方法应用于平衡闪蒸计算,一方面可以很好地避免计算饱和点不能正确判断混合物相区的问题,一方面能得到闪蒸计算的严格解。稳定性分析判断混合物的相数,而连续代入法则计算对应于指定相数的各相组成。实例表明该方法是可靠的,计算结果也符合预期。

与采用单一状态方程计算各相逸度系数不同,也可通过活度系数模型表征液相行为。对于强极性体系,采用活度系数模型可以获得更高的精度。

参考文献:

- [1] 童富良,张永红. 含硫气田水处置探讨[J]. 天然气与石油, 2008,26(1):61-63.
Tong Fuliang,Zhang Yonghong. Studies on Sour Produced Water Treatment [J]. Natural Gas and Oil,2008,26(1):61-63.
- [2] 熊晓俊,林文胜,顾安忠. CH₄-CO₂ 二元系低温分离方案的可行性探讨[J]. 低温与超导,2012,40(1):1-4.
Xiong Xiaojun,Lin Wensheng,Gu Anzhong. Feasibility Study on Cryogenic Separation of CH₄-CO₂ Binary System [J]. Cryogenics and Superconductivity,2012,40(1):1-4.
- [3] 巩艳,林宇,汝欣欣,等. 天然气水合物储运天然气技术[J]. 天然气与石油,2010,28(2):4-7.
Gong Yan,Lin Yu,Ru Xinxin,et al. Natural Gas Hydrate Storage and Transportation Technology [J]. Natural Gas and Oil,2010,28(2):4-7.
- [4] 陈洪钊,刘家祺. 化工分离过程[M]. 北京:化学工业出版社,2009.38-44.
Chen Hongfang,Liu Jiaqi. Chemical Separation Process [M]. Beijing: Chemical Industry Press,2009.38-44.
- [5] 白执松. 石油及天然气物性预测[M]. 北京:石油工业出版社,1995.139-147.
Bai Zhisong.Oil and Gas Properties Prediction [M]. Beijing: Petroleum Industry Press,1995.139-147.
- [6] 郭天民. 多元气-液平衡和精馏[M]. 北京:石油工业出版社,2002.161-170.
Guo Tianmin.The Vapor-liquid Equilibrium and Distillation [M]. Beijing. Petroleum Industry Press,2002.161-170.
- [7] Peng Dingyu. Accelerated Successive Substitution Schemes for Bubble-point and Dew-point Calculations [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering,1991,69(4):978-985.
- [8] Karen S P,Peter L C. Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids[M]. Boca Raton:CRC Press,2007.115-139.
- [9] Baker L E,Pierce A C,Luks K D. Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria[J]. SPE Journal,1981,22(5):731-742.
- [10] Michelsen M L. The Isothermal Flash Problem,part I :Stability Analysis[J]. Fluid Phase Equilibria,1982,9(1):1-19.