

„PROGRAMUL Z” PENTRU DETERMINAREA FACTORULUI DE ABATERE Z PENTRU ECUAȚIA DE STARE A GAZELOR REALE

S.I. dr. ing. Sorin NEACSU

UNIVERSITATEA PETROL-GAZE Ploiești

Abstract. The work presents the program Z created for the determination of the compressibility factor of the real gases. With an attractive graphic interface, easy to use and benefiting from a database covering the critical sizes of over 40 substances, the program is an useful tool for the specialists.

1. INTRODUCERE

O evaluare cât mai exactă a mărimilor de stare pentru gazele reale - atât în faza de proiectare cât și în faza de exploatare - poate conduce la mărirea eficienței proceselor termodinamice din mașini și instalații. Având în vedere specificul problemelor legate de procesul de învățământ cât și din concluziile desprinse din discuțiile cu specialiști ce lucrează în industria petrolieră a reieșit faptul că metodologia actuală de calcul a mărimilor de stare pentru gazele reale este învecită. În prezent această metodologie se bazează pe utilizarea diagramelor factorului de compresibilitate, lucru ce determină o precizie scăzută a calculelor.

Analizând critic câteva dintre produsele software existente pe piață s-a luat decizia realizării unui pachet de programe profesionale cu ajutorul cărora să se poată rezolva orice problemă legată de gazele reale. Dintre acestea este prezentat, pe scurt, „programul Z”. Acesta permite determinarea factorului de compresibilitate în funcție de parametrii reduși și de factorul acentric, precum și abaterea entalpiei, entropiei și fugacității gazului real față de gazul perfect.

Listă notațiilor utilizate

Z – factorul de compresibilitate; p_r – presiunea redusă; T_r – temperatura redusă; ω – factorul acentric; h – entalpia; s – entropia; u – energia inerță; f – fugacitatea; R – constanta gazului.

Indici: r – redus; c – critic; p – izobar; v – izocor; T – izoterm; $*$ – gaz perfect.

2. BAZA TEORETICĂ A „PROGRAMULUI Z”

Ca ecuație de stare pentru gazele reale a fost folosită ecuația Benedict-Webb-Rubin [1], în forma modificată de Lee-Kesler:

$$Z = \frac{p_r v_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{v_r} + \frac{C}{v_r^2} + \frac{D}{v_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 v_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{v_r^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{v_r^2} \right) \quad (1)$$

unde:

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3} \quad (2)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3} \quad (3)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (4)$$

Ecuația (1) are la bază 12 constante, valorile lor fiind prezentate în Anexa 1. Parametrii reduși sunt definiți de relațiile 5.

$$T_r = \frac{T}{T_c}; \quad p = \frac{P}{P_r}; \quad v_r = \frac{v}{RT_c / P_r} \quad (5)$$

O corecție suplimentară a factorului de compresibilitate se face în funcție de factorul acentric al gazului definit prin relația:

$$\omega = \frac{\ln(P_{r_la_Tr=0.7}^{sat})}{2,302585} - 1,0 \quad (7)$$

Notând cu $Z^{(0)}$ valorile factorului de compresibilitate pentru substanțe simple (Anexa 1), iar cu $Z^{(r)}$ valoarea factorului de compresibilitate pentru o substanță de referință, se poate defini corecția de ordinul 1, considerând o variație liniară în raport cu factorul acentric:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} [Z^{(r)} - Z^{(0)}] = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \\ Z^{(1)} = \frac{Z^{(r)} - Z^{(0)}}{\omega^{(r)}} \quad (8)$$

Abaterea entalpiei gazului real față de gazul perfect, definită și prezentată în Anexa 2, precum și abaterea entropiei și fugacității se corectează similar:

$$\frac{h^* - h}{RT_c} = \left(\frac{h^* - h}{RT_c} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{h^* - h}{RT_c} \right)^{(1)} \quad (9)$$

$$\frac{s_p^* - s_p}{R} = \left(\frac{s_p^* - s_p}{R} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{s_p^* - s_p}{R} \right)^{(1)} \quad (10)$$

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \ln\left(\frac{f}{P}\right)^{(0)} + \ln\left(\frac{f}{P}\right)^{(1)} \quad (11)$$

3. PROBLEME REMARCABILE APĂRUTE ÎN REALIZAREA „PROGRAMULUI Z”

Trebuie menționat că ecuația Lee-Kesler are abateri însemnante atât în apropierea punctului critic, cât și în vecinătatea curbelor de început și de sfârșit de vaporizare.

O altă problemă importantă apare datorită luării în considerare a influenței factorului de acentricitate. În zona de schimbare de fază, toate mărurile variază în funcție de factorul acentric. În fig. 1 este prezentată influența factorului acentric asupra funcției: *presiune redusă funcție de temperatură redusă, la saturatie*. Sunt reprezentate curbele pentru factorul acentric 0, 0,25, 0,5 și 0,75. Se observă că pe măsură ce valoarea factorului acentric crește, curba devine mai abruptă, fapt ce modifică esențial comportarea gazului real pentru valori mari ale factorului acentric. Din punct de vedere matematic, funcția prezentată variază, la saturatie, față de două variabile - temperatura redusă și factorul acentric - lucru valabil pentru toate mărurile din această zonă [Z_{lichid}, Z_{vapori}, (h^{*}-h)/(RT_c)_{lichid}, (h^{*}-h)/(RT_c)_{gaz} etc.].

Pentru a corecta comportarea ecuației de stare s-a apelat la valori considerate „de încredere” (publicate în [1]), pentru zona de schimbare de fază și vecinătatea acesteia. Pentru determinarea valorilor au fost verificate două variante: realizarea unor funcții care să descrie comportarea mărurilor pe zone cât mai mari și realizarea unor funcții „scurte”, care permit interpolarea valorilor din 5 în 5 (sau din 10 în 10) puncte aflate în vecinătatea valorii solicitate. În acest din urmă caz s-a definit o rețea rară de puncte de încredere în zona de interes pe care se utilizează interpolarea bidimensională, utilizând funcții „scurte”. Făcând o analiză numerică amănunțită a valorilor din jurul punctului critic și din vecinătatea zonei de lichefiere s-a remarcat faptul că nu se poate utiliza o singură funcție, oricără de complexă ar fi ea, astfel încât eroarea să fie rezonabilă. În acest caz a fost selectat, din circa 3700 de funcții, un grup de 10 funcții care aproximează foarte bine anumite zone cu probleme. S-a constatat că cea mai bună metodă de interpolare se obține cu condiția de a alege în permanență funcția care produce eroarea minimă la interpolare în domeniul desemnat, reușindu-se astfel obținerea unor erori de aproximare mai mici sau egale cu 10⁻⁵.

4. PERFORMANȚELE „PROGRAMULUI Z”

„Programul Z” permite obținerea rapidă, interactivă, a factorului de compresibilitate în funcție de presiunea redusă, temperatura redusă și factorul acentric. O dată cu această mărime se obțin: abaterea entalpiei, a entropiei și a fugacității pentru starea cerută față de gazul perfect. Valoarea factorului de compresibilitate este reprezentată grafic într-o diagramă logaritmică, diagramă care permite identificarea rapidă a fazei în

care se găsește substanța respectivă. În fig. 2 este prezentă diagrama cu starea corespunzătoare punctului: p_r = 2, T_r = 1,125.

Programul permite calcularea valorilor factorului de compresibilitate și în zona de schimbare de fază, inclusiv pe curbele limită. Astfel, pentru toate izotermele care străbat zona respectivă, sunt afișate valorile factorului de compresibilitate, precum și abaterile entalpiei, entropiei și fugacității pentru punctele de început și sfârșit de vaporizare.

În zona de schimbare de fază, influența factorului acentric este mare. Fig. 3 și 4 prezintă factorul de compresibilitate pentru aceleași valori ale temperaturii și presiunii reduse, dar pentru două valori diferite ale factorului acentric. Se remarcă diferența substanțială între valorile lui Z: 0,80456 pentru ω = 0 și 0,04164 pentru ω = 0,4.

În interiorul zonei de schimbare de fază, valorile factorului de compresibilitate se obțin în funcție de titlu și temperatură redusă, sau în funcție de presiune redusă și titlu. Fig. 5 prezintă punctul corespunzător temperaturii reduse de 0,78 și titlului 0,85.

Programul beneficiază de o bază de date care conține valorile constantelor critice și factorul acentric pentru mai mult de 40 de substanțe, ceea ce face posibilă calcularea interactivă a parametrilor reduși.

În fig. 6 sunt prezentate toate datele care pot fi obținute pentru un punct de interes, pentru începutul și sfârșitul de vaporizare. Utilizatorul poate vizualiza modul în care s-a făcut corecția pentru fiecare valoare în parte.

5. TESTAREA „PROGRAMULUI Z”

Testarea programului s-a realizat prin compararea valorilor furnizate de „programul Z” cu valorile obținute cu programul CATT produs de John Wiley & Sons, ediție 1994. Rezultatele au fost satisfăcătoare, diferențele între valorile furnizate de cele două programe fiind mai mici de 0,2% pentru domeniul: p_r = 0,01 ÷ 10, T_r = 0,3 ÷ 5.

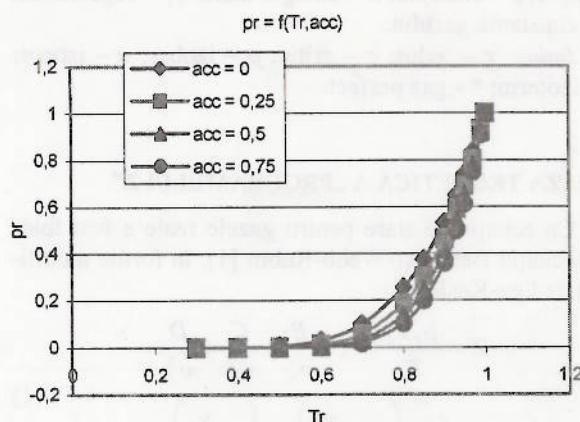


Fig. 1

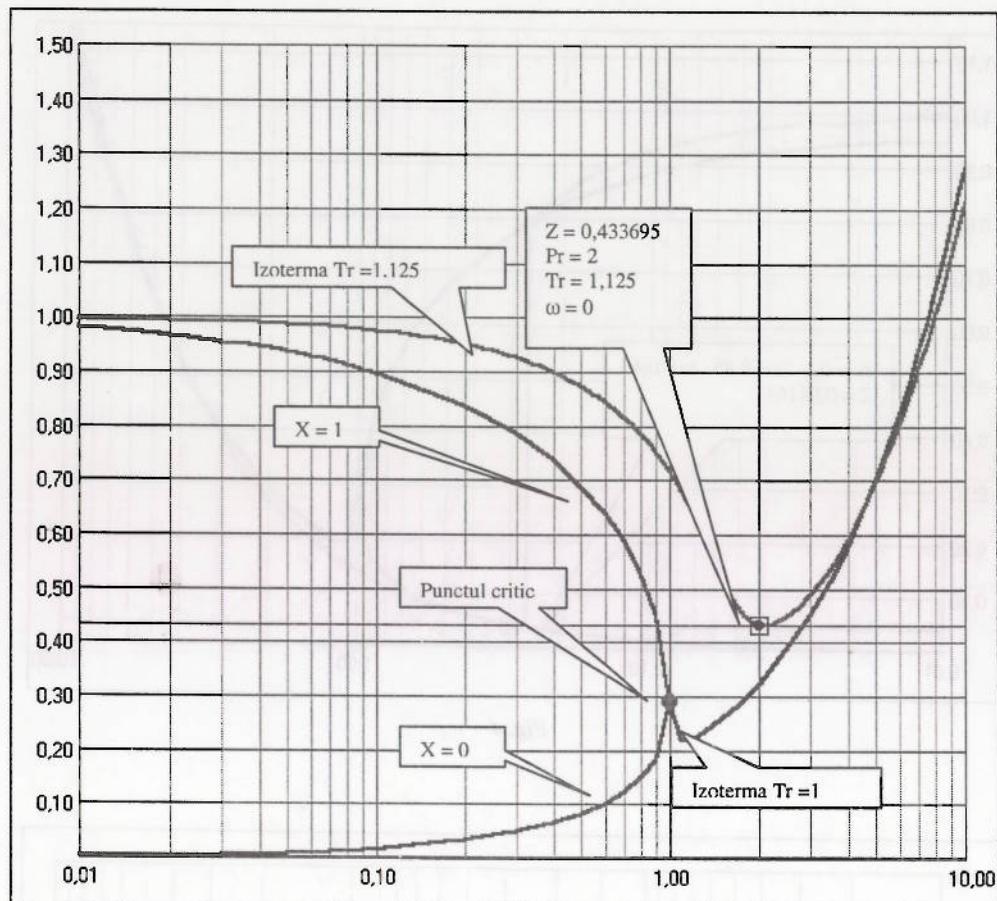


Fig. 2

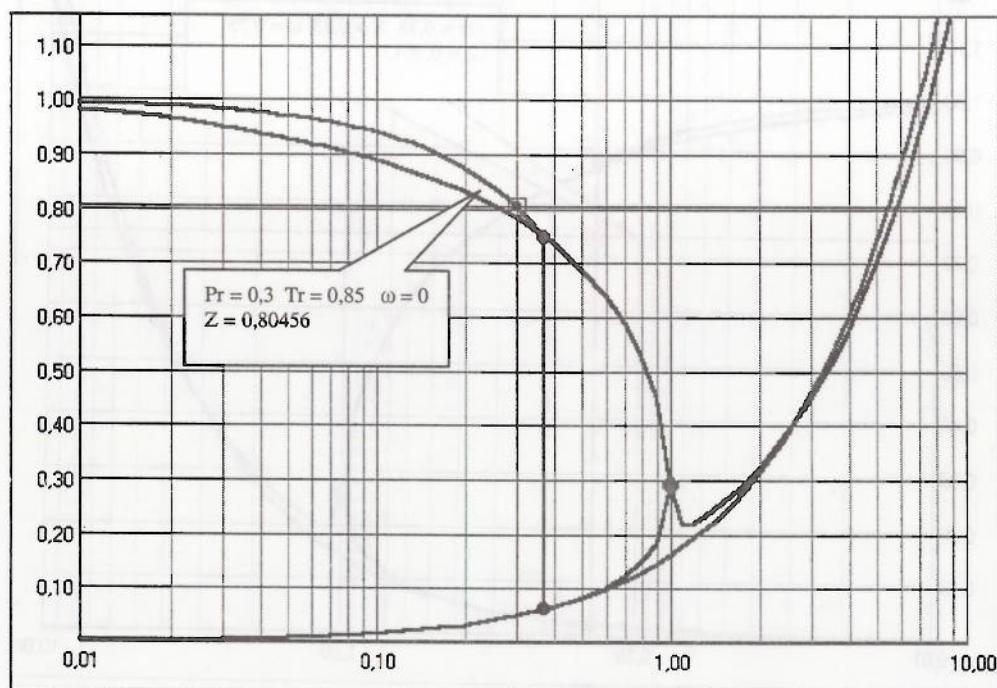


Fig. 3

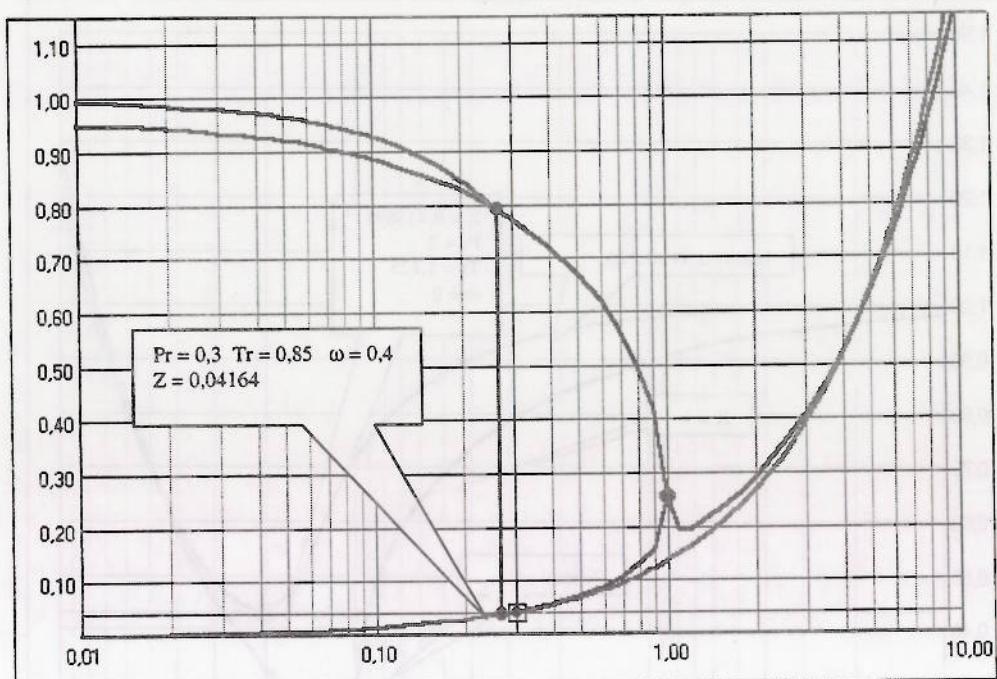


Fig. 4

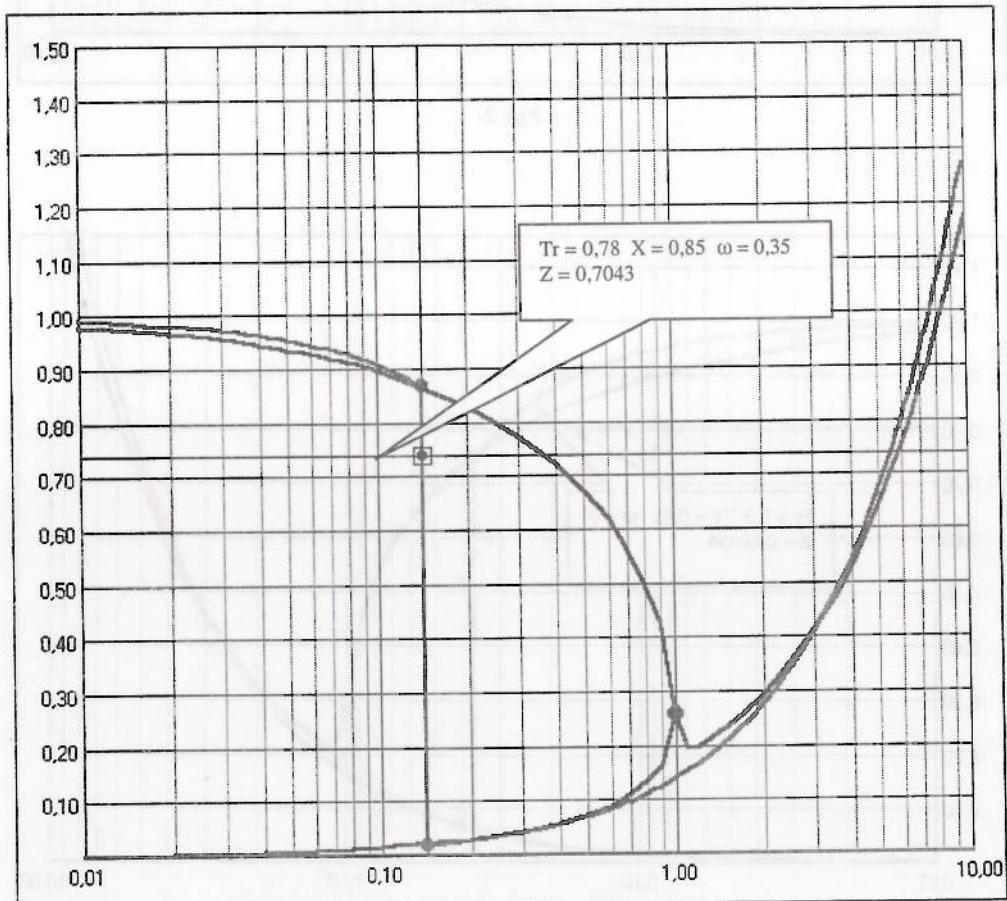
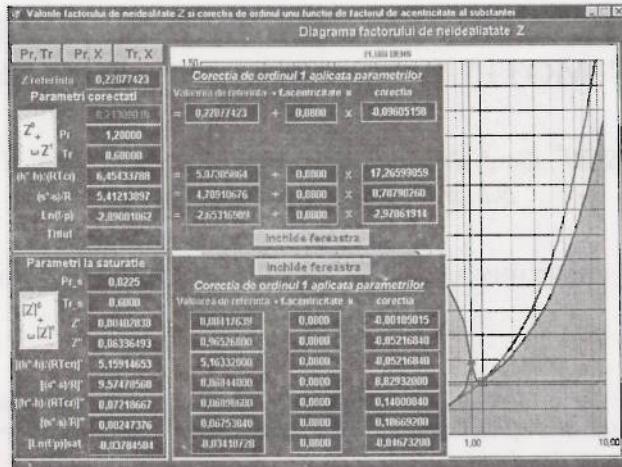


Fig. 5



ANEXA 1 Valorile coeficienților ecuației Lee-Kesler

Constantă	Fluide simple	Fluid de referință
b1	0,11811193	0,2026579
b2	0,265728	0,331511
b3	0,15479	0,027655
b4	0,030323	0,203488
c1	0,0236744	0,0313385
c2	0,0186984	0,0503618
c3	0	0,016901
c4	0,042724	0,041577
d1X10 ⁴	0,155488	0,48736
d2X10 ⁴	0,623689	0,0740336
β	0,65392	1,226
γ	0,060167	0,03754

ANEXA 2 Calculul abaterii entalpiei gazului real față de gazul perfect

$$dh = c_p \, dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (A2.1)$$

$$du = c_v \, dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (A2.2)$$

$$du_T = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (A2.3)$$

Expresia diferențială pentru energia internă pentru o izotermă (A2.3) poate fi evaluată cu ajutorul ecuației de stare pentru gaze perfecte, corectată cu factorul de abatere Z.

$$p = \frac{ZRT}{v} \quad (A2.4)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{ZR}{v} + \frac{RT}{v} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v \quad (A2.5)$$

$$du = \frac{RT^2}{v} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v dv \quad (A2.6)$$

Expresia (A2.6) poate fi scrisă în funcție de parametrii reduși, folosind notațiile: temperatură redusă - $T_r = T/T_c$; volum redus - $v_r = v/(RT_c/p_c)$.

$$\frac{1}{RT_{cr}} du = \frac{T_r^2}{v_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right) dv_r \quad (A2.7)$$

Integrând expresia (A2.7) între o stare a gazului real caracterizată de energia internă u și o stare corespunzătoare notată u^* pentru un gaz perfect și ținând seama că în cazul unui gaz perfect presiunea redusă tinde la zero, iar volumul redus tinde la infinit, se obține:

$$p_r^* \rightarrow 0; v_r^* \rightarrow \infty \quad (A2.8)$$

Grupând termenii, rezultă abaterea energiei, într-o stare oarecare față de o stare corespunzătoare, dar pentru un gaz perfect:

$$\frac{u^* - u}{RT_c} = \int_0^\infty \frac{T_r^2}{v_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right) dv_r \quad (A2.9)$$

Pornind de la definiția entalpiei, se poate scrie expresia abaterii entalpiei gazului real față de gazul perfect:

$$h^* - h = u^* - u + RT(1 - Z) \quad (A2.10)$$

$$\frac{h^* - h}{RT_c} = \frac{u^* - u}{RT_c} + T_r(1 - Z) \quad (A2.11)$$

Răționând asemănător se poate calcula abaterea entropiei și fugacității față de gazul perfect.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Van Wylen, G., Sonntag, R., Borgnakke, C., *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
- [2] Vidal, J., *Thermodynamique - Methodes appliquees au raffinage et au genie chimique*, Edition Techniq, Paris, 1973.
- [3] Marinescu, M., Băran, N., Radcenco, V., *Termodinamică tehnică*, Editura MatrixRom, București, 1998.
- [4] Neacșu, S., Programul „Z”.
- [5] Neacșu, S., Programul „APAB”.
- [6] Neacșu, S., Programul „MetanTS”.
- [7] Neacșu, S., Programul „RG01”.