

用形状因子对应态原理 预测液化天然气密度

南京航空学院

游立新*

上海交通大学

顾安忠

【摘要】 应用形状因子法对应态原理预测了液化天然气 (LNG) 密度。选用甲烷作为参考流体, 采用了精确的甲烷状态方程和两元交互作用系数, 并将理论计算结果与实验结果进行了比较, 取得较好结果, 满足了 LNG 密度的高精度计算要求, 同时也是形状因子法对应态原理在低温液体混合物热物性计算中的成功应用之一。

关键词: 液化天然气 PVT_x 性质 对应态原理

1 前 言

作为一种新型天然气的贮运手段, LNG 作用日趋显著, 并已成为世界能源构成的一个重要部分。由于能洁净燃烧、费用低、性能高, LNG 还可能成为新一代液氧/轻烃可重复使用的火箭助推发动机及航天航空飞机燃料, 因此对其理化性能必须予以特别关注, 其中密度是其他物性的研究基础^[1], 另外在天然气液化装置设计、LNG 的安全贮运和贸易等方面也均需要高精度的 LNG 密度数据, 因此对 LNG 密度的计算精度提出较高要求。

形状因子法对应态原理是一种普遍化计算方法, 有其严密的分子热力学依据。对于那些具有同样形式位能函数的流体, 位能配分函数可以重排为一些无因次对比性质的普适函数。由此可得普遍化状态方程或其它热力学性质的普遍化关联式, 使能够从一些流体的热力学性质预测另一些流体热力学性质, 从而能够从最少的实验信息获得本应通过实测的大量信息, 在工程上有着极大应用价值^[2]。本文用此法预测了 LNG 密度, 与实验相比取得较好的结果。

2 形状因子对应态热力学原理

Rowlinson 和 Waston 在理论上发展的对应态热力学理论^[3]。

在研究流体物性时必须选择一参考流体, 当研究流体 “i” 与参考流体 “o” 处于对应状态时, 它们具有相同构形性质, 如压缩因子 Z :

$$Z_i(P, T) = Z_o(P \cdot h_{ii,o} / f_{ii,o}, T / f_{ii,o}) \quad (1)$$

式中 P 、 T 分别为压力和温度, 并引进两个保形参数 $f_{ii,o}$ 及 $h_{ii,o}$:

$$f_{ii,o} = (T_{ii}^c / T_o^c) \cdot \theta_{ii,o}(T_r, V_r) \quad , \quad h_{ii,o} = (V_{ii}^c / V_o^c) \cdot \varphi_{ii,o}(T_r, V_r) \quad (2)$$

这里上标 “c” 表示流体临界参数, T_r 、 V_r 分别表示各流体的对比温度和对比体积 ($T_{ri} = T / T_{ii}^c$, $V_{ri} = V / V_{ii}^c$), 本文选用甲烷作为参考流体, 上式中各流体的实验形状因子 θ 、 φ 的普遍关联式为^[4]:

$$\theta_{i,o} = 1 + (\omega - \omega) \{ - 0.109495 - 0.919454 C_n T_{ri} + (- 4.01525 + 4.14192 / T_{ri}) (V_{ri} - 0.444850) \}$$

$$Q_{i,o} = (Z_o^c / Z_i^c) \{ 1 + (\omega - \omega) [0.356808 (V_{ri} - 1.02619) - 0.893323 (V_{ri} - 0.761533 C_n T_{ri})] \}$$

式中 ω 为各流体偏心因子。对应态原理用于混合物计算时，将所研究的混合物虚拟成一个与混合物处于相同温度和压力下的纯流体 “ x ”，用此虚拟流体的保形参数 $f_{x,o}$ 、 $h_{x,o}$ 来描述混合物与参考流体所处的对应状态：

$$Z_m(P, T) = Z_o(P \cdot h_{x,o} / f_{x,o}, T / f_{x,o}) \tag{3}$$

通过下列混合规则从各组分参数求得虚拟参数：

$$h_{x,o} = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot h_{ij,o} \quad , \quad f_{x,o} h_{x,o} = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot f_{ij,o} \cdot h_{ij,o} \tag{4}$$

其中 $f_{ij,o} = \epsilon_{ij} (f_{ii,o} \cdot f_{jj,o})^{1/2} \quad , \quad h_{ij,o} = \eta_{ij} ((1/2) h_{ii,o}^{1/3} + (1/2) h_{jj,o}^{1/3})^3$

式中二元交互作用系数 ϵ_{ij} 和 η_{ij} 可由二元混合物热力学性质的实验数据求得^[4]。

3 计算结果

本文选用 McCarty 推荐的高精度甲烷状态方程^[5]，根据式 (1)、(3) 编制了计算 LNG 密度的 FORTRAN 迭代程序，并在 VAX-II 上运行通过。预测了不同组分 (达八种)、不同温度、不同压力下 LNG 密度 ρ_l 与实验结果的比较列于表 1，其中密度计算平均相对误差：

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\rho_{exp} - \rho_{calc}|}{\rho_{exp}} \times 100\% \tag{5}$$

这里 n 为计算点数。在表 2 中同时列出了两种不同组分 LNG (包括八种组成) 密度的计算结果与实验值的比较，实例 (对应于表 1 中最后一组数据)。

表 1 LNG 密度的计算结果与实验值的比较

组 分	计算点 数 n	温度范围 (K)	压力范围 (bar)	平均相对 误差 δ (%)	实验数 据来源
CH ₄ , C ₂ H ₆	20	105~130	0.256~3.550	0.04	[6]
CH ₄ , C ₃ H ₈	20	105~130	0.271~3.290	0.04	[6]
CH ₄ , nC ₄ H ₁₀	30	105~140	0.521~5.887	0.08	[6、7]
CH ₄ , iC ₄ H ₁₀	17	110~140	0.782~5.950	0.02	[6、7]
CH ₄ , N ₂	21	95~140	1.380~21.076	0.04	[6]
CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	10	105~125	0.427~1.616	0.03	[8]
CH ₄ , C ₂ H ₆ , N ₂	7	105~120	3.688~12.372	0.04	[8]
CH ₄ , C ₃ H ₈ , N ₂	4	105~120	2.817~5.610	0.03	[8]
CH ₄ , nC ₄ H ₁₀ , N ₂	4	110~125	2.400~5.196	0.02	[9]
CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , nC ₄ H ₁₀	9	115~135	1.180~4.301	0.04	[9]
CH ₄ , C ₂ H ₆ , iC ₄ H ₁₀	9	115~135	1.167~4.320	0.03	[9]
CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , N ₂	4	105~120	1.581~3.650	0.07	[8]
CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , nC ₄ H ₁₀ , iC ₄ H ₁₀	12	115~130	0.515~3.225	0.07	[8、9]
CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , nC ₄ H ₁₀ , N ₂	6	105~130	1.933~4.793	0.03	[8、9]
CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , iC ₄ H ₁₀ , N ₂	8	105~130	2.039~6.125	0.04	[8、9]
CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , nC ₄ H ₁₀ , iC ₄ H ₁₀ , N ₂	15	105~130	1.478~6.039	0.03	[8、9]
CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , nC ₄ H ₁₀ , iC ₄ H ₁₀ , nC ₅ H ₁₂ , iC ₅ H ₁₂	9	110~130	0.723~3.210	0.02	[9]
CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , nC ₄ H ₁₀ , iC ₄ H ₁₀ , nC ₅ H ₁₂ , iC ₅ H ₁₂ , N ₂	13	110~130	1.456~3.744	0.04	[9]

表 2 两组典型组分 LNG 密度计算结果与实验值比较实例

组分序号*	T (K)	P (bar)	ρ_{cal} (mol/dm ³)	ρ_{exp} (mol/dm ³)	$\frac{\rho_{exp}-\rho_{cal}}{\rho_{exp}}\times 100\%$	实验数据 来 源
1	110	1.155	24.1712	24.1809	0.04	文献 [9]
	115	1.595	23.8676	23.8731	0.02	
	120	2.155	23.5590	23.5709	0.05	
	125	2.873	23.2456	23.2644	0.08	
	130	3.744	22.9269	22.9514	0.11	
2	115	1.456	25.3568	25.3600	0.01	文献 [9]
	120	2.024	24.9595	24.9656	0.03	
	125	2.762	24.5526	24.5450	-0.03	
	130	3.698	24.1351	24.1289	-0.03	

注: 组分 1 构成: 0.75713C_{H4}+ 0.13585C₂H₆+ 0.06742C₃H₈+ 0.01326nC₄H₁₀
+ 0.01336iC₄H₁₀+ 0.00216nC₅H₁₂+ 0.00223iC₅H₁₂+ 0.00859N₂
组分 2 构成: 0.90068C_{H4}+ 0.06537C₂H₆+ 0.02200C₃H₈+ 0.00284nC₄H₁₀
0.00291iC₄H₁₀+ 0.00011nC₅H₁₂+ 0.00010iC₅H₁₂+ 0.00599N₂

上述所验证的 18 组不同组分和组成的 LNG 密度, 平均相对误差均小于 0.1%, 与采用通用状态方程预测液体密度 (RKS 方程平均误差 9.8%, SHBWR 方程平均误差 1.14%) 相比, 精度显著提高, 这是由于形状因子对应态原理有着严密的统计热力学基础, 用于多组分混合体系性质计算只需要二元交互作用系数, 可较安全地推广到组分或其他温度、压力范围^[2]。由前述可知, 本算法对温度和压力并无限制要求, 而实际应用的 LNG 其组分变化范围一般不大 (以甲烷为主), 且很少会出现极端高压的情况, 因此本文算法可满足前述各种高精度应用要求。这也说明形状因子对应态原理在选择有精确的参考物质状态方程和两元交互作用系数时, 预测液体混合物热物性可达到很高的精度。

参 考 文 献

1 游立新等. 液化天然气热物性计算. 石油与天然气化工, 1991, 20 (2): 48
2 陈霁番等. 用形状因子法对应态原理研究流体热力学性质. 工程热物理学报, 1990, 11 (3): 236
3 Rowlinson J S, et al. The Prediction of the Thermodynamic Properties of Fluid and Fluid Mixtures. Chem. Eng. Sci, 1969, 24: 1565
4 McCarty R D. Mathematical Models for the Prediction of LNG Densities. J. Chem. Thermodyn., 1982, 14: 837
5 McCarty R D. A Modified BWR Equation of State for Methane Using Recent Experimental Data. Cryogenics, 1974, 14 (5): 276
6 Hiza M J, et al. Orthobaric Liquid Densities and Excess Volumes for Binary Mixtures of Low Molecular Weight Alkanes and Nitrogen Between 105 and 140K. J. Chem. Thermodyn., 1977, 9: 873
7 Haynes W M. Measurements of Orthobaric Liquid Densities of Multicomponent Mixtures of LNG Components Between 110 and 130K. J. Chem. Thermodyn., 1982, 14: 603
8 Hiza M J, et al. Orthobaric Liquid Densities and Excess Volumes for Multicomponent Mixtures of Low Molecular Mass Alkanes and Nitrogen Between 105 and 125K. J. Chem. Thermodyn, 1980, 12: 1
9 Haynes W M, et al. Prediction of LNG Densities from New Experimental Dielectric Data. Cryogenics, 1983, 13 (8): 421

power is enhanced. Therefore, the engine meets the requirements for long-time operation when it serves as a power plant in varied ground industrial complex. The practice of its usage has shown that the modified WZ- 5 is of considerable economic and social benefits.

PRELIMINARY RESEARCH OF STEAM INJECTION FOR WZ-5 AEROENGINE COMBUSTOR

Liu Gaoen and Wang Huafang

(*Beijing University of Aeronautics and Astronautics*)

Qian Yanshen (*Wuxi Gas Turbine Research Institute*)

ABSTRACT

The experimental investigation has been carried out at atmospheric testing rig to determine the effect of steam injection on combustion performance. The combustor used in the experiment was a modified WZ-5 annular combustor in which two steam injection sets were installed in the front and rear parts respectively. The tested fuel was gaseous fuel with medium heating value. The results show that steam injection had no impact on combustion efficiency and exit temperature pattern when the mass injection ratio (steam mass flow rate/ air flow rate) is less than 5%. The exit temperature pattern factor increases and exceeds the acceptable value 0.25 to 0.30, as the steam mass injection ratio increases to about 10%. In addition, the test results also show that the process of the front part injection must be conducted smoothly, otherwise extinction of burning would occur.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF LOW BTU COAL GAS COMBUSTION

Xiao Tongfu and Chen Dongwang

(*Nanhua Powerplant Research Institute*)

ABSTRACT

Experimental investigation of an gas turbine combustor adapted to coal gas with heat value over $2500\text{kJ}/\text{Nm}^3$ has been completed at all operation conditions. Test results show that the configuration of the chamber head with double swirlers provides high combustion efficiency and wide stable operation range when excess air coefficient of head (α) is in the range of 0.731 to 0.925. Carbon monoxide emission is confined within the required limits.

PREDICTION OF LNG DENSITIES WITH PRINCIPLE OF CORRESPONDING STATE OF SHAPE FACTOR

You Lixin (*Nanjing Aeronautical Institute*)

Gu Anzhong (*Shanghai Jiaotong University*)

ABSTRACT

The principle of corresponding state of shape factor is applied to predicting the densities of LNG. For instance, methane is chosen as a reference fluid, high-precision equation of state and suitable binary interaction parameters are adopted. The comparison between calculations and experiments shows that the numerical results are in good agreement with the experimental data, so the method presented meets the requirements of the high-precision calculation for LNG densities, and it is also a success in prediction of thermal properties of cryogenic liquid mixtures with the principle of corresponding state of shape factor.