

天然气透平膨胀机

透平膨胀机是一种旋转机械。在低温分离装置中，透平膨胀机是提供冷流的关键设备。据报导^[1]，于1939年在美国建立第一台透平膨胀机投入操作以来，已广泛地用于空气等液化技术方面。1958年以后透平膨胀机开始用在回收丙烷和其它液烃，近年来透平膨胀机亦用于天然气低温分离装置、氨液化装置和液化天然气高峰负荷调节装置等方面。

本文着重对透平膨胀机工艺设计进行介绍，为了对膨胀机有一个全面的认识，对其与工艺有关的结构特点进行必要的简述。

一、透平膨胀机的特点

膨胀机按其作用原理实际上是一种气体发动机，即将压缩气体的内能转变为机械功的一种机械。它是从压缩气体做功过程中获得的功中扣除克服摩擦、泄漏等损失后获得的功是“附产”的。如果膨胀机的效率越高，产冷量就越大，就能提高装置的能力，以及提高装置的压力，因而降低产品的能耗，改善装置的经济效果。

按其结构来分，膨胀机可分为往复式和透平式两种。就透平式而言又可分为冲动式、反动式和混流式三种。按流体流动方式又可分为轴流式和径流式两种。各种型式的特点参见文献^[2]。

在石油化学工业和天然气加工工业中，应用最多的是径流反动式透平膨胀机，在大流量的情况下使用轴流式膨胀机。

转速：许多膨胀机适用的转速范围是10000~50000转/分，因为膨胀机要求高的效率，它就必须设计在最适宜的转速条件下

操作。由于高转速而易损坏轴承引起许多转动问题，使得通常的机械润滑密封不能实现，一般要求采用迷宫型的密封装置。

轴 承： 透平膨胀机要求必须结实耐用，不清洁的气体有时在气流通道里形成脏物积聚，由于所分离的气体性质不同，尚可能有冰、干冰和水垢等形成堵塞通道，粘附在叶轮上破坏转子的平衡。这些不平衡力在止推轴承上造成巨大的附加推力，而致使轴颈的轴承破坏，尤其要杜绝行车时轴承冻结的危险。总之，对透平膨胀机轴承的设计，特别是对于带液的或高中压透平膨胀机轴承的设计，要比同类型回转机械轴承的设计，要比同类型回转机械轴承的设计强度大十倍。

流量调节： 任何一低温装置并非在某一固定工况下运转，往往变化范围很大，而所有使用透平膨胀机的装置都要求在牺牲其绝热效率的条件下，大幅度地调节流量，同时结构要简单，工作可靠，操作方便。曾经采用过的调节方法有：机前节流调节；改变喷嘴高度调节；部分进气调节；转动喷嘴叶片角度调节。各种调节方法都有其优缺点，最好的办法〔2〕是用转动喷嘴叶片调节，调节性能好，操作方便，结构可靠，是当前广泛采用的一种形式。转动喷嘴叶片调节乃是用改变喷嘴流道面积的办法达到调节流量的目的，以适应过载情况或开车和其它较为恶劣的操作条件。

后 蚀： 为防止进入膨胀机气体里夹带的硬度较高的固体粒子使喷嘴和叶片受到腐蚀，故常在膨胀机的入口处装设过滤装置。

转子共振： 膨胀机要求高速运转，极为主要的问题就是共振问题。一般 103~214 米/秒 叶尖速度是不会发生共振危险的（如果叶片数目是合理的话），但是较高的叶尖速度就需要注意共振问题。有些厂家尽量地把转子和轴承装近些收到一定的效果。

但主要还在于设计时对转子的振动进行全面分析。

制动方式: 透平膨胀机的制动方式有以下几种方式: 即压缩机、电机、油负荷和风机等。吸收透平膨胀机功率最普遍的方法是以单级或两级(最多四级)直接装在膨胀机同一轴上的离心式压缩机, 在天然气加工工业中绝大部分就采用这种压缩机制动。

止推轴承: 止推轴承的设计应像对待透平叶轮设计一样加以重视。由于膨胀机是在低温下操作, 可冷凝物在低温下冻结粘住转子, 而转子又是整个装置中温度最低的部位, 如果不进行防护的话, 会产生很大推力而引起事故。其解决的方法是在止推轴承处装两只止推力计。一只是观察和监视止推轴承的油膜压力, 另一只用以指示叶轮背压力, 此压力用推力控制阀调节任一密封后压力或叶轮背面压力, 以平衡轴向推力。

油封: 透平膨胀机设置密封的目的是防止油浸入过程气中, 并防止不清洁的气体进入润滑系统。天然气加工工业中多采用迷宫型的密封。

膨胀机带液: 膨胀机的工作范围在天然气加工工业中从气体过热区延伸到湿蒸汽区, 因而要求膨胀机应该在有冷凝现象的气流里安全而有效地运转, 因而膨胀机的设计就要求让这部分凝液随气流顺利地通过运转部件而不冲击叶片, 也不堵塞气流通道, 但是这项要求是很难达到的, 尤其在石油化工和液化天然气的膨胀工艺中对“湿透平”运转所做的工作还很少。各家公司透平膨胀机带液情况如下:

公司名称	Linde	APCI	AIRCO	ROTOFLOW	FlouY
含湿量	0%	7~10%	40%	可全液体内蒸膨胀	15~20%

人们对透平膨胀机带液量多少及其对效率的影响有不同的看法,但都希望带液多一点好,这样至少可以省去一部分液化设备。

对于带液的可能性有不少理论[3]主要认为在高膨胀速度的情况下,膨胀到20%液体湿区是可能的,因为膨胀速度大时凝液的液滴是极微小的。这些微小液滴随着气流流动,没有明显的滑动因而不撞击、侵蚀透平叶轮;有人认为透平叶轮中液体含量大时,一般不采用径流透平,因为液滴密度比气体大,有沿半径离心向外的倾向,造成喷咀岩蚀而选用轴流透平,但是又有人认为合理安排叶片角度使液滴随气流稍有一点滞后飘荡,很快被气液带出去,一般认为叶片可以按照与径向成 10° — 15° 角度布置,实践证明了径流向心式透平膨胀机仍然是一种有效的膨胀机。

二、膨胀机的工艺计算

天然气透平膨胀机的工艺计算,包括膨胀机可回收的功和其出口特性的计算。在天然气加工工业中,为了部分液化或者获得低温的目的,用膨胀机使工艺管网气膨胀到低温低压,同时以功的形式回收能量。这与通过节流膨胀的情形大不相同。膨胀机是在恒熵或接近于恒熵的条件下操作的,而操作的好坏与膨胀机的效率密切相关。对于膨胀机的热力学计算就要求流体进出膨胀机的熵值相等,为了确定流体通过膨胀机后的末态,就必须确定它的焓值和熵值。

对于天然气,由于缺乏许多组分的热力学数据,而且流体膨胀后排出膨胀机时有两相同时存在的可能性,这就使得计算发生困难。但是只有陈述了膨胀机的工艺计算之后,才能对膨胀机进行合理的经济分析。

为了有助于选择膨胀机的工艺流程进行物料平衡的计算,这里编译几种计算方法供读者参考。

膨胀过程

所有真实气体的膨胀过程，或者是理想的或非理想的，都是不可逆过程。然而人们在计算其膨胀流体的焓值和熵值时，都必须假定为可逆的膨胀，因为焓和熵是状态函数。在计算由一状态到另一状态的系统性质的变化时是无关紧要的，因为变化与经过的途径无关。下面用压—焓图（图1）说明膨胀过程。

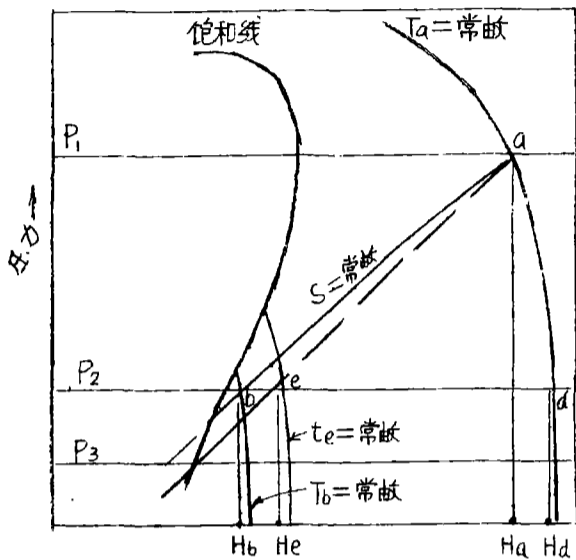


图1 压—焓图

设流体的始态为 a 点，压力为 P_1 ，比容为 V_1 ，温度为 T_a ，焓为 H_a ，熵为 S_a 。 b 点表示等熵膨胀的末态，从 a 到 b 表示流体作可逆的绝热膨胀路线，而实际的不可逆膨胀是从 a 点膨胀到某一点比如 e 点。 e 点与 b 点的压力相同，但 e 点比 b 点具有较高的温度，较高的焓和熵值。假如从 a 点膨胀到 P_2 还低的压力的某一点，比如 f 点时，就进入两相区，其结果气体将发生部分冷凝。倘若气体是混合物的话，因冷凝而发生组成变化。

我们用热力学第一定律表示膨胀过程的热，功和能的关系即：

75-5

$$\Delta H = Q - W \quad \text{--- -- -- -- --} \quad (1)$$

对于绝热膨胀机，可设 $Q = 0$

则 $\Delta H = -W$

上式指出，任何作绝热膨胀的气体所做的功等于焓变。同理，气体作等熵膨胀时做的等熵功

$$W_s = H_a - H_b \quad \text{--- -- -- -- --} \quad (2)$$

1. 单一组分的膨胀计算

对于单一组分的膨胀机的计算，广泛使用的是热力图表法，如莫里尔图（任何以焓为坐标的图称为莫里尔图），从图上可以直接读出不同温度压力下的焓值 则

等熵功 $W_s = H_a - H_b$

如果膨胀机的等熵效率 η_s 为已知时，膨胀机的输出功

$$W = \eta_s W_s \quad \text{--- -- -- -- --} \quad (3)$$

或 $W = \eta_s (H_a - H_b) = H_a - H_e \quad \text{--- -- -- -- --} \quad (4)$

式中 H_a H_b 和 η_s 为已知由(4)式解出 H_e 焓值，在莫里尔图上由压力 P_2 和 H_e 的交点处读焓就可确定膨胀末态温度 T_e 。

2. 多组分混合物的膨胀计算

对于天然气，石油气都为复杂的多组分的混合物，其膨胀计算没有现成的热力图表可供使用。对于混合物的焓和熵值的计算往往采用特殊的热力图表（为透平厂家提供），另外是采用下述及的直接计算法。

现代工业实践愈来愈趋向于采用高压，即使是最简单的气体对于理想气体定律都显示了偏差。为了求得较为精确的焓值，需采用一些经验的有一定理论依据的状态方程式求解。很遗憾，在每种情况下皆是如此，即方程愈接近于真实情况，它的形式就变

75-6

得愈复杂，所包含的常数项就愈多。当然这对电子计算机运算并不是困难的事。

然而，从热力学中我们知道这样的事实，当接近于临界点时，所有气体都显示出相似的性质。以此为基础用临界压力 P_c ，临界温度 T_c 和临界比容 V_c 代替了压力、温度和比容的绝对值，即把压力、温度和比容转化为对比变量，这样就能使所有气体能较密切地符合一个方程式，这就是“对比状态理论”。

应用对比状态理论解决真实气体混合物的热力学计算最简便的方法就是 Kay 氏的假对比法。此法即是把混合物当作假想的纯物质并用对比状态关系去处理的一种方法。

在专门书里还介绍了另一种解决真实气体混合物热力学计算的方法即是计算状态方程式的常数结合马克斯威尔关系式用数学方法将各种热力学函数计算出来。此法不在本文讨论之列。

(1) Schultz 计算法 (4)

Schultz 计算法是基于热力学第一定律（能量守恒）在多变过程和等熵过程的具体应用。从推导数学模型可知 Schultz 考虑到流体进入膨胀机和流出膨胀机这一流动过程功值的增加，同时用压缩因子（真实气体 $PV = ZRT$ ）进行了非理想行为的校正。

多变过程分析

如图 1 所示，从始态 a 点（进口条件）到末态 b 点（出口条件），如果气体是可逆膨胀则服从下列方程

$$TV^n = \text{常数} \quad \text{--- (5)}$$

气体所做的多变功 W_p

$$W_p = \frac{1}{178} \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad \text{英热单位/磅} \quad \text{--- (6)}$$

而真实功 $W = \eta_p W_p$ ----- (7)

式中: n = 多变容积指数

η_p = 多变效率

778 = 热功当量 (取决于选择单位制)

上面的方程代入真实气体状态方程 $PV = ZRT$ 对 (6) 式积分, 则得

$$W_p = \left(\frac{n}{n-1} \right) \frac{Z_a R T_a}{778} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] \text{ 英热单位/磅} \quad \text{----- (8)}$$

(8) 式中 Z_a = 始态 a 点的压缩因子

T_a = 始态 a 点的绝对温度 °R

末态 b 点的温度按下式计算

$$T_e = T_a \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^m \quad (^\circ R) \quad \text{----- (9)}$$

式中 m = 多变温度指数

式 (8) 和式 (9) 为膨胀机出口温度和功值的求解方程, n 和 m 可按下式得

$$n = \frac{1}{\left[Y_{\text{平均}} - m(1 + X_{\text{平均}}) \right]} \quad \text{----- (10)}$$

$$m = \frac{Z_{\text{平均}} R}{778 C_{p\text{平均}}} (\eta_p + X_{\text{平均}}) \quad \text{----- (11)}$$

式中 $C_{p\text{平均}}$ = 恒压平均热容 英热单位/磅·°R

R = 气体常数 = 1545/mol-wt, 英R-磅/磅·°R

压缩性函数 X 和 Y 是由 Schultz 计算的, 并把它作为对比温度 (T_R) 和对比压力 (P_R) 的函数作图。见图 2, 图 3。

在 P_R 和 TR 范围内从这些曲线准确地确定这些函数是困难的，但是 G. A. (19) 指出在 $P_R < 3$ 和 $TR < 1.5$ 和 $Z > 0.6$ 的范围内， X, Y 可以适应于下列方程式来计算

$$X = 0.1846(8.36)^{\frac{1}{2}} - 1.539$$

$$Y = 0.074(6.65)^{\frac{1}{2}} + 0.509$$

必须注意， X, Y, Z 和 C_p 均为平均值。其平均的含义就是说把膨胀的曲线分成若干个小段，对于每一个小段可看成是平均值。

上面的计算必须进行假设温度或初始温度的基础上进行计算，求得 X, Y

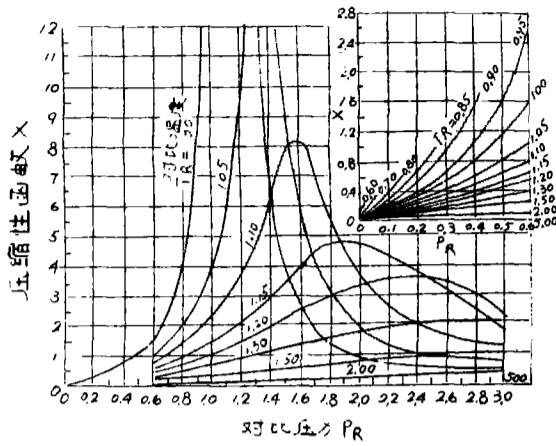


图2 普遍化压缩性函数 X

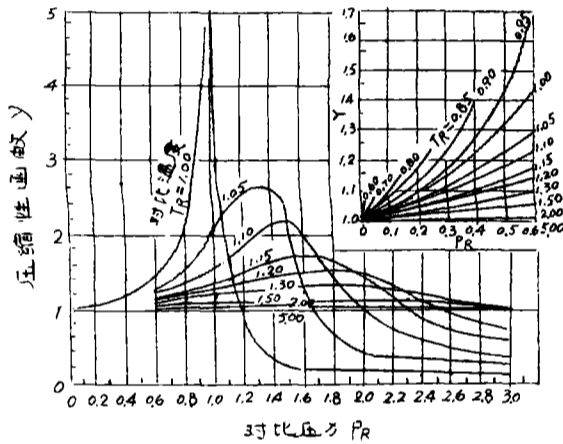


图3. 普遍化压缩性函数 Y

z和Cp值而后调整它们直至满意的数字为止。

等熵过程分析

用于等熵过程计算的那些方程式，同多变过程一样以等熵效率 η_s 计算等熵焓差 $H_a - H_b$ ，然后计算等熵功 W_s 。

对等熵膨胀过程服从方程 $PV^{n_s} = \text{常数}$ 。将此方程代入(12)式并积分得等熵功

$$W_s = \left(\frac{n_s}{n_s - 1} \right) \frac{Z_a R T_a}{778} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n_s - 1}{n_s}} \right] \text{英热单位/磅} \quad (13)$$

式中 $n_s =$ 等熵容积指数

$$= k/\gamma \quad (k = C_p/C_v \text{ 比热比})$$

用(13)式试算 η_s ，最后结果用下式(14)核对直到满意的为止。

$$W_s = [C_{p\text{平均}}(T_a - T_b)] / (1 + X_{\text{平均}}) \text{英热单位/磅} \quad (14)$$

按照多变过程的计算方法可把膨胀路线分成相等间隔的增量。若流体在进出口条件之间变化，(13)式中的压力比 P_2/P_1 ，用增量的压力比 $(P_2/P_1)_i$ 表示时，此时计算的增值功为 W_{si} 。

因为在每个小增量中 n_s 、 Z 、 C_p 和 X 是不变化的，则(14)式可以写成

$$\Delta T_{si} = \frac{W_{si}(1 + X)}{C_{p\text{平均}}} \quad (^\circ R) \quad (15)$$

则等熵温降为

$$T_a - T_b = \sum \Delta T_{si} \quad (^\circ R) \quad (16)$$

T_b 也可以用 Schultz 所定义的方程计算:

$$T_b = T_b \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{m_s} \quad (^\circ R) \quad \text{--- (17)}$$

$$m_s = \left[(Z_{\text{平均}} R) / (778 C_{p\text{平均}}) \right] (1 + X_{\text{平均}}) \quad \text{--- (18)}$$

则等熵功 $W_s = \sum W_{si} = H_a - H_b \quad \text{--- (19)}$

按(4)式真实功为

$$W = H_a - H_e$$

等熵功除用(19)式计算外, 还可用下式计算即:

$$W_{si} \approx (RT_{\text{平均}} Z_{\text{平均}} / 778) \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)_i \quad \text{--- (20)}$$

上式是用于每一步增量的功值计算。式(20)中的温度和压缩因子对 i 增量都是平均值。用(15)式可校核所假设的 i 增量之温度差。

由图1可见真实末态温度可用下式(21)估算

$$T_e \approx T_b + [W_s(1 - \eta_s)] / C_{p\text{平均}} \quad \text{--- (21)}$$

式中 $C_{p\text{平均}}$ 是表示在 T_b 和 T_e 之间的平均比热。

现举例说明上面的计算方法:

计算丙烷在透平膨胀机中从 400 磅/平方英寸(绝), $300^\circ F$ ($760^\circ R$) 膨胀到 100 磅/平方英寸(绝)的出口温度和可回收的功。膨胀机的等熵效率为 75%。

丙烷: 临界压力 $P_c = 617.4$ 磅/平方英寸(绝)

临界温度 $T_c = 666.3^\circ R$

分子量 $M = 44.1$

气体常数 $R = \frac{1545}{44.1} = 35.0$

设 $T_a - T_b = 75^\circ R$

则 $T_{\text{平均}} = 760 - \frac{75}{2} = 722.5^\circ R$

$P_{\text{平均}} = 400 - \frac{40}{2} = 250$ 磅/平方英寸(绝)

$T_{R\text{平均}} = \frac{722.5}{660.3} = 1.083$

$P_{R\text{平均}} = \frac{250}{617.4} = 0.405$

从图2、图3知 $X_{\text{平均}} = 0.47$, $Y_{\text{平均}} = 1.14$

丙烷在 $722.5^\circ R$ 和 250 磅/平方英寸(绝)下, $C_p_{\text{平均}} = 0.552$

$K = C_p/C_v = 1.175$ (见文献8)

而 $n_s_{\text{平均}} = K_{\text{平均}}/Y_{\text{平均}} = 1.03$

从压缩性图知始态的压缩因子 $Z_a = 0.84$

用(13)式计算等熵功

$$W_s = \left(\frac{1.03}{1.03-1} \right) \left[\frac{35(760) \cdot 0.84}{778} \right] \left(1 - 4^{\frac{1.03-1}{1.03}} \right)$$

$$= 38.9 \text{ 英热单位/磅}$$

代入(14)式中

$$38.9 = \frac{0.552(T_a - T_b)}{1 + 0.47}$$

解得

$$T_a - T_b = 103.5^\circ R$$

75-12

用此温度差重复上面的计称程序，其结果是

$$W_s = 39.5 \quad \text{英热单位/磅}$$

$$T_d - T_b = 108.6 \text{ } ^\circ R$$

上面计称的温度差已大体接近，再仔细计称没有必要。则真实功

$$W = \eta_s W_s = 0.75 \times 39.5 = 29.6 \quad \text{英热单位/磅}$$

真实的温度差由(21)式计称

$$T_c = 651.4 + \{39.5(1-0.75)\} / 0.502$$

$$= 671.1 \text{ } ^\circ R$$

$$= 211.1 \text{ } ^\circ F$$

从丙烷的莫里尔图查得对应值为

$$W_s = 38.5 \quad \text{英热单位/磅}$$

$$T_b = 198 \text{ } ^\circ F$$

$$T_c = 216 \text{ } ^\circ F$$

又按前文所述如把膨胀过程分成具有相等压比的三个增量计称得出的结果仍与莫里尔图的数据一致 即:

$$W_s = 39.35 \quad \text{英热单位/磅}$$

$$T_b = 197.24 \text{ } ^\circ F$$

$$T_c = 215.12 \text{ } ^\circ F$$

2) 膨胀混合气进入两相区计称 [5]

当天然气混合物进入两相区(汽液相区)时,需采用汽液平衡法计称,以确定两相的组成和量。通常,进入膨胀机的气体组成、温度和压力是已知的,问题是要确定通过已知效率的膨胀机膨胀到某一给定压力时可回收功的多少。这儿首先把它看作

是在等熵条件下的理想膨胀并进行非理想行为的校正。而有了膨胀机的效率确定膨胀机出口的真实末态，也就可以确定在膨胀过程中气体对外作的功了。

下面用一示例说明其计算步骤。

已知气体的组成为：· 分子 %

CO ₂	0.56
N ₂	0.55
CH ₄	85.76
C ₂ H ₆	10.14
C ₃ H ₈	2.20
C ₄ H ₁₀ ⁺	<u>0.57</u>
	100.00

气体进膨胀机的温度	0°F
气体进膨胀机的压力	36.0 磅/平方英寸(绝)
气体出膨胀机的压力	5.0 " "
膨胀机的效率	77%

(1) 气体进入膨胀机时的热力学性质

按照进入膨胀机气态混合物的组成、温度和压力则对应于这些条件的焓和熵值即可确定。首先确定在理想情况下的混合焓 (H_m^*) 和混合熵 (S_m^*)，然后进行非理想行为的校正。即

$$H_m^* = \sum_{i=1}^N n_i H_i^*$$

$$S_m^* = \sum_{i=1}^N n_i S_i^*$$

式中： H_i^* 和 S_i^* 表示纯组分作为理想气体时的焓和熵值。在压力为零时 H_i^* 和 S_i^* 仅为温度的函数，其值列于下表(6)

75-14

天然气的焓和熵

温度 ^{°F}	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄	n-C ₅	n-C ₆
H^* , 理想气体的焓, 英热单位/磅·分子								
-250	1470	1470	1660	1750	1820	2010	2220	2390
-200	1815	1505	2065	2190	2370	2670	2970	3290
-150	2195	2110	2475	2655	2945	3380	3850	4310
-100	2560	2510	2875	3145	3595	4210	4880	5500
-50	2960	2860	3280	3670	4310	5150	6015	6870
0	3370	3205	3680	4230	5045	6130	7220	8325
50	3800	3550	4100	4800	5835	7195	8545	9915
S^* , 理想气体的熵, 英热单位/磅·分子·°R								
-250	0	0	0	0	0	0	0	0
-200	1.52	1.50	1.70	1.94	2.31	2.80	3.29	3.79
-150	2.81	2.69	3.09	3.60	4.39	5.40	6.43	7.47
-100	3.93	3.73	4.27	5.08	6.32	7.88	9.49	11.03
-50	4.98	4.64	5.31	6.42	8.13	10.28	12.39	14.52
0	5.91	5.44	6.28	7.72	9.88	12.56	15.25	17.94
50	6.77	6.17	7.13	8.93	11.52	14.80	18.10	—

上式所采用的值取自上表按它们的分子% 加和, 则得

$$H_m^* = 3780 \quad \text{英热单位/磅·分子}$$

$$S_m^* (1 \text{ atm})^{\text{②}} = 6.54 \quad \text{英热单位/磅·分子·°R (以 e.u. 代之)}$$

④：为计算便利及采用手册中所列热力学数据而选取的基准态，见傅鹰：化学热力学导论 P.142。

对 H_m^* 和 S_m^* 进行非理想行为的热力学校正：

对原料混合物来讲，采用假临界参数。如果将纯物质的对比状态的 $P-V-T$ 关系扩大到混合物时，就是使其混合物当着假想的纯物质采用对比状态关系去处理（一般用混合物的真临界性质数据得不到正确的结果）。利用假临界性质求取混合物之性质数据方法最简单的就是 Kay 规则。即其定义为：假临界温度、压力和压缩因子为纯组分临界性质的分子平均值。

$$\text{则假临界温度 } T_c' = \sum_{i=1}^N y_i T_{ci} = 374.8 \text{ } ^\circ R$$

$$\text{假临界压力 } P_c' = \sum_{i=1}^N y_i P_{ci} = 676.3 \text{ 磅/平方英寸 (绝)}$$

$$\text{假临界压缩因子 } z_c' = \sum_{i=1}^N y_i z_{ci} = 0.288$$

由上假临界数据求出对比温度和对比压力为

$$T_R' = 1.23$$

$$P_R' = 0.53$$

按照对比状态三参数法用几何内插方法求出焓和熵的校正值，或用普通化焓图和熵图求校正值 [7]。

$$\frac{H^* - H}{T_c'} = 0.62$$

$$S^* - S = 0.37$$

再考虑压力对熵变的影响。从热力学定律知：

$$\therefore dH^* = T ds^* - v dp$$

$$\text{或 } ds^* = \frac{dH^*}{T} - \frac{v}{T} dp$$

$$\text{当绝热膨胀时 } dH^* = 0$$

对一磅分子理想气体

$$PV = RT$$

$$\therefore ds^* = -R \frac{dp}{p}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta S_{\text{压力}}^* &= -R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (\text{标准态 } P_1 = 1 \text{ atm}) \\ &= -R \ln \frac{360}{14.7} \\ &= -6.34 \text{ e.u.} \end{aligned}$$

由此得：

$$\begin{aligned} \text{混合焓 } H_m &= H_m^* - T_c' \left(\frac{H^* - H}{T_c'} \right) \\ &= 3780 - (374.8)(0.62) \\ &= 3548 \quad \text{英热单位/磅·分子} \end{aligned}$$

而生成一磅分子理想混合气体之熵变 $\Delta S_{\text{混合}}$ 为：

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{混合}} &= -R \sum_{i=1}^N n_i \ln n_i \\ &= +1.06 \text{ e.u.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{混合熵 } S_m &= S_m^*(1 \text{ atm}) + \Delta S_{\text{压力}}^* - (S^* - S) + \Delta S_{\text{混合}} \\ &= 6.54 + (-6.34) - (0.37) + (+1.06) \\ &= +0.89 \text{ e.u.} \end{aligned}$$

75-17

(2) 气体混合物进入膨胀机进行理想膨胀后的热力学性质

上面计算得 $S_m = 0.89$ 英热单位/磅·分子·°R，当其理想膨胀到 50 磅/平方英寸（绝）压力时，熵值保持不变而温度降低，但在膨胀过程中混合物进入两相区。这样就需要用汽液平衡方程试差计算来确定理想膨胀后的出口温度。其计算程序是首先假设膨胀机的出口温度，按此假定的温度和给定的膨胀机出口压力，求取各组分的汽液平衡常数 K_i 值；然后计算膨胀机出口混合物的熵值与进膨胀机混合物的 $S_m = 0.89$ Btu 进行比较，如熵值不一致，则重新假设膨胀机出口温度重复计算直到一致为止。试差计算按下列方程：

$$d_i = \frac{1 + L/V}{K_i + L/V} \cdot z_i$$

$$y_i = K_i x_i$$

式中： z_i = 原料气中 i 组分的分子分率

x_i = i 组分在液相中分子分率

y_i = i 组分在汽相中分子分率

K_i = i 组分平衡常数

L/V = 汽液比

由于膨胀机出口温度是假设的，而各组分的 K_i 值是按此假设温度和给出的排出压力得到的，则可假设汽液比 (L/V) 进行试差计算直到 $\sum x_i = 1.000$ 为止。

$$\text{设 } t = -143^\circ\text{F}, \quad L/V = 0.055$$

	z_i (分子摩尔) 原料气组成	K_i { 50 磅/平方英寸(绝) -143°F	x	y
C_2H_2	0.0058	0.176	0.0265	0.0047
H_2	0.0056	35.0	0.0002	0.0070
C_2H_4	0.0076	7.75	0.1160	0.0908
C_2H_6	0.1014	0.217	0.3937	0.0857
C_3H_8	0.0220	0.0103	0.3557	0.0037
C_4H_{10}	0.0057	0.00073	0.1079	0.0001
	1.0000		1.0000	1.0000

为了得到汽相和液相的焓和熵的校正值按 Kay 规则分别求出两相混合物的假临界常数

	T'_c , OR	P'_c , 磅/平方英寸(绝)	z'_c
汽相	362.8	676.5	0.289
液相	570.9	664.8	0.282

和汽熵 S^* 计算:

$$S_m^* = \sum_{i=1}^N y_i S_i^* = 3.288 \quad \text{e.u.}$$

$$\Delta S_{R'}^* = -R \ln 50/14.7 = -2.425 \quad \text{e.u.}$$

$$\Delta S_{\text{混合}} = -R \sum_{i=1}^N y_i \ln y_i = +0.771 \quad \text{e.u.}$$

当 $T'_R = \frac{317}{363} = 0.873$, $P'_R = \frac{50}{676.5} = 0.074$ 时非理想行为的

校正值 $S^* - S = 0.185 \quad \text{e.u.}$

$$\text{则 } S^V = 3.288 + (-2.425) - 0.185 + (+0.171) = +1.449 \text{ e.u.}$$

饱和液体熵 S^L 计算: ———

饱和液体的熵与 S^V 计算相同, 只其中包括蒸发熵在内。欲确定蒸发熵首先在 $T = 0^\circ R$ 时确定混合物的蒸发潜热

$$\lambda_m^0 = \sum_{i=1}^N n_i \lambda_i^0 \quad \text{然后用 Watson (7) 关系来校正温度即:}$$

$$\lambda_1 / \lambda_2 = \left[(1 - TR_1) / (1 - TR_2) \right]^{0.38}$$

式中: λ_1 为求 $-143^\circ F$ 时蒸发潜热

λ_2 为沸点或 $0^\circ R$ 时蒸发潜热

$$TR_1 = \frac{\text{被确定某温度 } ^\circ K}{\text{临界温度 } ^\circ K}$$

$$TR_2 = \frac{\text{正常沸点 } ^\circ K}{\text{临界温度 } ^\circ K}$$

当 $TR_2 = 0$, $\lambda_2 = \lambda_m^0$ 时

$$\lambda = \lambda_m^0 (1 - TR_1)^{0.38}$$

对于相应的液态组成计算得 $\lambda_m^0 = 10130$ 英热单位/磅·分子

$$\text{由于 } TR_1 = \frac{317}{591} = 0.535$$

故在 $-143^\circ F$ 时蒸发潜热为:

$$\lambda = 10130 (1 - 0.535)^{0.38} = 7950 \text{ 英热单位/磅·分子}$$

$$\therefore \text{蒸发熵 } \frac{\lambda}{T} = \frac{7950}{317} = 23.9 \text{ e.u.}$$

对于和液相具有相同组成的蒸汽混合物, 在 $-143^\circ F$ 下的露点压力计算得 0.247 磅/平方英寸(绝)

$$\text{则 } S_m^* = \sum_{i=1}^N y_i S_i^* = 4.252 \text{ e.u.}$$

$$\Delta S_{\text{压力}}^* = -R \ln 0.247/14.7 = \dots 0.04 \quad \text{e.u.}$$

$$\Delta S_{\text{混合}} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i = +2.629 \quad \text{e.u.}$$

当 $T'_R = 317/591 = 0.535$, $P'_R = 0.247/665 = 0.0004$ 时, 其非理想行为较正值可设为零

因此

$$S^L = 4.252 + (+8.04) - 0 + (+2.629) - 23.9 \\ = -8.979 \quad \text{e.u.}$$

在 -143°F , $L/V = 0.055$ 条件下, 对一磅分子可得:

$$L = 0.052 \quad \text{磅分子}$$

$$V = 0.948 \quad \text{磅分子}$$

则汽液两相混合焓为:

$$S_m = 0.948(1.449) + 0.052(-8.979) \\ = +0.90 \quad \text{e.u.}$$

其值与进膨胀机气体混合物的 $S_m = 0.89 \text{ e.u.}$ 相当接近。

现再分别求出两相混合物的焓值。

在零压下的饱和蒸汽的焓: ——

$$H_m^* = \sum_{i=1}^N y_i H_i^* = 2535 \quad \text{英热单位/磅分子}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{校正因子: } T'_R = 0.673 \\ P'_R = 0.074 \\ Z'_C = 0.289 \end{array} \right\} \frac{H^* - H}{T'_C} = 0.195$$

$$\text{则 } H^L = 2535 - 0.195 \times 362.8 = 2404 \quad \text{英热单位/磅分子}$$

在零压下的饱和液体的焓: ——

$$H_m^* = \sum_{i=1}^N x_i H_i^* = 2800 \quad \text{英热单位/磅分子}$$

75-21

在 $T_p' = 0.535$ $P_r' = 0.0004$ 时 校正值 $\frac{H^* - H}{T_c} = 0$

在 -143°F 时 蒸发潜热, 前面计称为 $\lambda = 7570$ 英热单位/磅

所以, $H^L = 2800 - 0 - 7570 = 4770$ 英热单位/磅分子

而 $L = 0.052$ 磅分子

$V = 0.948$ 磅分子

故两相混合焓 $H_m = 0.948 H^V + 0.052 H^L$

$= 2091$ 英热单位/磅分子

把 H_m 值示于压—焓图 4 上, 并由它可求膨胀机的理论功

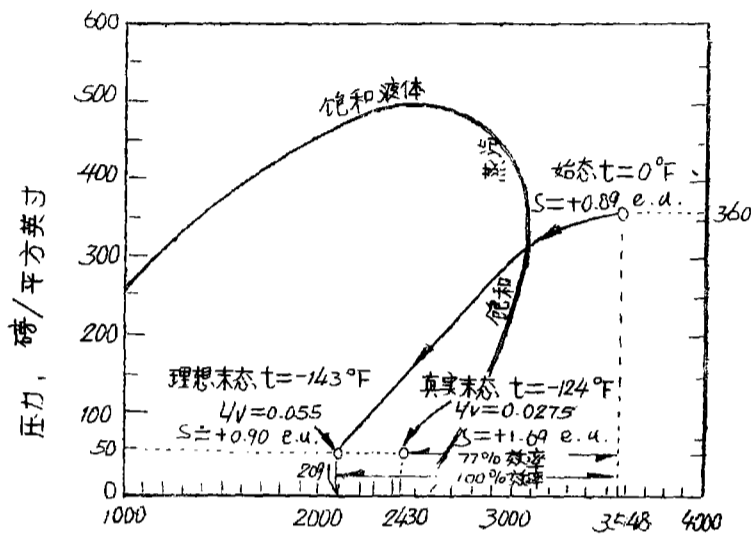


图 4, 天然气在通过膨胀机前后的状态

H, 焓, 英热单位/磅分子

(3) 真实膨胀后混合物的性质

从压—焓图 4 知膨胀机所做的理论功

$$W_t = 3548 - 2091 = 1457 \quad \text{英热单位/磅分子}$$

已知膨胀机的效率为 77%。则膨胀机所做的真实功为:

$$W_d = 0.77 \times 1457 = 1120 \quad \text{英热单位/磅分子}$$

所以，混合物真实膨胀到末态的焓为：

$$H_m = 3548 - 1120 = 2428 \quad \text{英热单位/磅分子}$$

由此可知，现在问题已成为在 50 磅/平方英寸（绝）压力，具有 2428 英热单位/磅分子的末态焓情况下，需进一步来确定真实末态的温度的问题。此计算亦如前述试差计算。首先假设末态温度、计算膨胀机出口的混合物之总焓与 $H_m = 2428$ 比较，如果不一致则重新假设末态温度，重复上述计算程序，直至一致为止。

设在 -124°F ， $L/V = 0.0275$ 时汽液两相的组成如下：

	z_i (分子分率)	$K \left[\begin{array}{l} 50 \text{ 磅/平方英寸 (绝)} \\ -124^\circ\text{F} \end{array} \right]$	x (液相分率)	y (汽相分率)
CO ₂	0.0058	0.355	0.0156	0.0057
N ₂	0.0055	25.0	0.0002	0.0050
CH ₄	0.8596	10.6	0.0829	0.8805
C ₂ H ₆	0.1014	0.375	0.2589	0.0977
C ₃ H ₈	0.0220	0.0235	0.4426	0.0100
C ₄ H ₁₀ ⁺	0.0057	0.00173	0.1998	0.0011
	1.0000		1.0000	1.0000

计算两相的假临界常数：

	$t'_c, ^\circ\text{R}$	P'_c 磅/平方英寸 (绝)	z'_c
汽相	37.27	676.6	0.289
液相	627.2	639.6	0.280

饱和蒸汽在零压下的焓值：——

$$H_m^* = \sum_{i=1}^N y_i H_i^* = 2706 \quad \text{英热单位/磅·分子}$$

校正值 $H^* - H/T_c' = 0.173$ 英热单位/磅·分子

因此，在 -124°F ，50 磅/平方英寸(绝)时饱和蒸汽的焓为

$$H^V = 2706 - 0.173 \times 372.7 = 2642$$

饱和液体在零压下的焓值：——

$$H_m^* = \sum_{i=1}^N x_i H_i^* = 3217 \quad \text{英热单位/磅分子}$$

校正值 $\frac{H^* - H}{T_c'} = 0.45$

在 -124°F 时的蒸发潜热如前述计算得：

$$\lambda = 10915 \left[1 - 336/627.2 \right]^{0.38} = 8150 \quad \text{英热单位/磅分子}$$

则饱和液体的焓为：

$$H^L = 3217 - 0.45 \times 627.2 - 8150 = -5215 \quad \text{英热单位/磅分子}$$

故在所假设的 -124°F ， $L/V = 0.0275$ 条件下，对一磅分子

$$L = 0.0268 \quad \text{磅分子} \quad V = 0.9732 \quad \text{磅分子}$$

于是两混合物的总焓为：

$$H_m = 0.0268(-5215) + 0.9732(2642) = 2430 \quad \text{英热单位/磅分子}$$

这个值与真实末态焓相当接近(2422)

对两相混合物在真实末态的焓亦可按前述计算程序计算出，其误差无需要求，其末态混合物的焓计算得

$$S = 0.0268(2727) + 0.9732(2114) = 2117 \quad \text{Btu}$$

把这个熵值也表示在焓图4上。通过以上计算即可确定：

- 排出膨胀机汽液两相的组成和量；
- 膨胀机的出口末态温度；
- 膨胀机所做的有功。

主要参考文献

- [1] Hydrocarbon Processing Vol. 49, NO4, P.97 (1970)
- [2] Ibid Vol. 49, NO2, P.105 (1970)
- [3] 国外深冷, 1974年第四期
- [4] Hydrocarbon Processing Vol. 52, NO7, P.93 (1972)
- [5] Petro/chem. Eng. Vol. 38 NO.10, P.40~43, Sept. (1966)
- [6] I.E.C., 41, 1037 (1949)
- [7] Olaf. A. Hougen等 "chemical PROCESS PRINCIPLE" Part II
1959年伦敦版。
- [8] 化工部第一设计院 "化工设计1967年增刊《化工计算的基础
数据》"