

## CÁC TÍNH CHẤT CỦA KHÍ TỰ NHIÊN VÀ KHÍ ĐỒNG HÀNH

### II.1. PHƯƠNG TRÌNH TRẠNG THÁI CỦA CÁC HYDROCARBON

Các tính chất vật lý của khí tự nhiên và khí đồng hành phụ thuộc vào các thông số của hỗn hợp và thành phần hoá học của nó. Thành phần của hệ nhiều cấu tử có thể biểu diễn bằng nồng độ theo khối lượng ( $x'_i$ ), theo mol ( $x_i$ ), hoặc theo thể tích ( $v_i$ ). Như vậy nếu  $g_i$  là khối lượng của cấu tử thứ  $i$  trong hỗn hợp thì nồng độ phân khối lượng của cấu tử  $i$  sẽ được biểu diễn bằng biểu thức sau:

$$x'_i = g_i / \sum g_i \quad (\text{II.1})$$

Tương tự,  $n_i$  là số mol cấu tử thứ  $i$  trong hỗn hợp khí thì nồng độ phân mol của cấu tử thứ  $i$  sẽ được biểu diễn bằng biểu thức:

$$x_i = n_i / \sum n_i \quad (\text{II.2})$$

$V_i$  là thể tích cấu tử thứ  $i$  trong hỗn hợp khí thì nồng độ phân thể tích của cấu tử  $i$  được biểu diễn bằng biểu thức sau:

$$v_i = V_i / \sum V_i \quad (\text{II.3})$$

Giữa các nồng độ có quan hệ với nhau và có thể tính chuyển đổi từ nồng độ này sang nồng độ khác.

Khi tính toán công nghệ quá trình chế biến khí, cần thiết phải xác định tính chất nhiệt động của các chất và hỗn hợp của chúng như entanpi, entropi, tỷ trọng, fugat.

Để xác định các đại lượng trên, người ta sử dụng phương trình trạng thái xác định quan hệ giữa nhiệt độ, áp suất và thể tích của hệ.

Với hệ khí lý tưởng chúng ta có phương trình trạng thái:

$$PV = nRT \quad (\text{II.4})$$

Tính chất nhiệt động của khí tự nhiên, khí đồng hành và các cấu tử của chúng rất khác với tính chất của khí lý tưởng, đặc biệt ở nhiệt độ thấp và áp suất cao. Vì vậy không thể sử dụng phương trình trạng thái khí lý tưởng để xác định các tính chất của chúng. Do đó, có rất nhiều phương trình trạng thái mô tả hệ khí thực.

- Phương trình Van der Waals:

$$(P + a/v^2)(v - b) = RT \quad (\text{II.5})$$

trong đó:  $a, b$  là các hằng số tương quan;  $v$  là thể tích mol.

- Phương trình Benedict - Webb - Rubin (BWR): phương trình có chứa 8 hằng số:

$$P = RT\rho + (B_0RT - A_0 - C_0/T^2).\rho^2 + (bRT - a).\rho^3 + a\alpha\rho^6 + (c\rho^3/T^2).(1 + \gamma\rho^2)e^{-\gamma\rho^2} \quad (\text{II.6})$$

trong đó:  $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \alpha$  và  $\gamma$  là các hằng số quan hệ;

$P$  là áp suất;  $T$  là nhiệt độ tuyệt đối;  $\rho$  là tỷ trọng mol.

- Phương trình Redlich - Kwong (RK):

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v + b)} \quad (\text{II.7})$$

trong đó:  $a, b$  là các hằng số quan hệ;  $v$  là thể tích mol.

- Phương trình Peng - Robinson (PR).

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (\text{II.8})$$

trong đó:  $a, b$  là các hằng số quan hệ;  $v$  là thể tích mol.

Các phương trình BWR, RK và PR còn được gọi là các phương trình trạng thái lập phương vì khi viết cho thể tích chúng chứa mũ lập phương.

Các hằng số  $a, b$  là hàm của nhiệt độ tới hạn  $T_c$ , áp suất tới hạn  $P_c$  và thừa số  $\omega$  gọi là thừa số acentric. Thừa số  $\omega$  được xác định từ phương trình sau:

$$\omega = -\log P_r - 1 \quad (\text{II.9})$$

trong đó:  $P_r = P^*/P_c$  (II.10)

$P^*$  là áp suất hơi ở  $T = 0,7 T_c$ ;  $P_c$  là áp suất tới hạn;  $T_c$  là nhiệt độ tới hạn.

Thừa số  $\omega$  được sử dụng phổ biến như một công cụ để hiệu chỉnh sự sai lệch trong phương trình trạng thái khí thực.

Người ta còn đưa ra thông số hiệu chỉnh  $z$  và phương trình trạng thái có dạng đơn giản:

$$PV = zRT \quad (\text{II.11})$$

trong đó  $z$  là hàm số của các thông số của các phương trình trạng thái nói trên.

Phương trình trạng thái có thể viết lại dưới dạng:

$$\rho = \frac{(P).(MW)}{zRT} \quad (II.12)$$

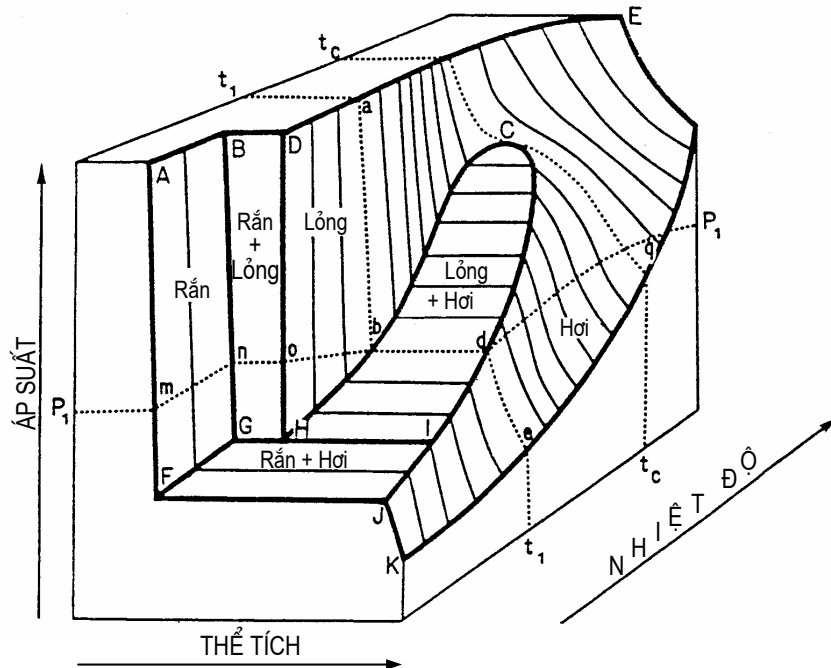
trong đó  $(MW)$  là khối lượng phân tử trung bình của hỗn hợp khí.

Phương trình (II.12) dùng khi cần tính toán tỷ trọng của khí ở nhiệt độ  $T$  và áp suất  $P$ .

Các hằng số và các thông số để tính toán có thể tìm được trong các tài liệu và trong các sổ tay.

## II.2. GIẢN ĐỒ PHA HỆ MỘT CẤU TỬ

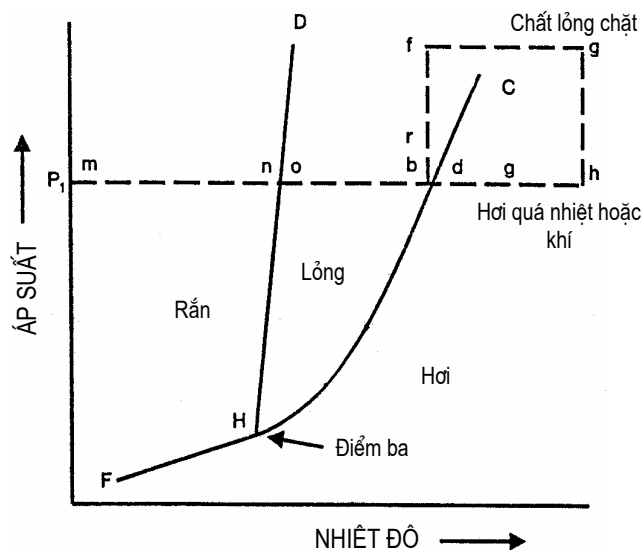
Trên hình II.1 là giản đồ pha của chất tinh khiết (hệ một cấu tử) theo hệ ba trục tọa độ  $P$ ,  $V$ ,  $T$ . Các miền tồn tại hai pha: BDHG - lỏng và rắn, FGIJ - rắn và hơi, HCI - lỏng và hơi.



Hình II.1. Giản đồ  $P - V - T$  của hệ một cấu tử

Các miền này vuông góc với trục nhiệt độ. Miền chỉ có pha lỏng là miền vách phía bên trái miền HCI và liền kề miền BDHG. Miền chỉ có pha hơi là sườn dốc phía bên phải của miền HCI. Tất cả các miền đều đáng chú ý,

nhưng đặc biệt quan trọng là miền HCl. Người ta có thể biểu diễn trên hệ hai trục tọa độ  $P - T$  hoặc  $P - V$ . Tất cả các miền hai pha đều vuông góc với trục nhiệt độ nên sẽ là các đường cong trong tọa độ  $P - T$  như trên hình II.2.



Hình II.2. Biểu đồ  $P - T$  của hệ một cấu tử

Đường HD, HC và FH là các đường cân bằng, bao gồm tập hợp các giá trị áp suất, nhiệt độ, tại đó có cân bằng pha.

Điểm H là điểm duy nhất tại nhiệt độ và áp suất xác định đồng thời tồn tại ba pha cân bằng với nhau. Tại đường cân bằng ở nhiệt độ và áp suất không đổi hệ có thể chuyển pha bằng cách thêm vào hoặc lấy bớt năng lượng của hệ.

Dọc theo đường FH không tồn tại pha lỏng, và pha rắn thăng hoa thành hơi. Dùng  $\text{CO}_2$  rắn ("nước đá khô") để làm lạnh là một ví dụ. HD là đường cân bằng rắn lỏng. Trạng thái nước đá ở  $0^\circ\text{C}$  ( $32^\circ\text{F}$ ) và áp suất khí quyển thuộc đường này. Đường HD có thể dốc theo chiều dương hay chiều âm tùy thuộc vào chất lỏng co ngót hay giãn nở khi làm lạnh. Năng lượng thay đổi dọc theo đường HD gọi là nhiệt nóng chảy. Tại bất kỳ giá trị  $P$  và  $T$  dọc theo đường này, trạng thái của hệ có thể hoàn toàn lỏng hoặc hoàn toàn rắn hoặc hỗn hợp rắn - lỏng tùy thuộc vào mức năng lượng của hệ. Đường HD được gọi là đường bảo hòa rắn - lỏng hoặc đường cân bằng rắn - lỏng.

Đường HC là đường bảo hòa hoặc cân bằng giữa hai pha lỏng và hơi.

Điểm C là điểm tới hạn ứng với nhiệt độ tới hạn  $T_C$  và áp suất tới hạn  $P_C$ . Tại điểm này, các tính chất của lỏng và hơi trở thành đồng nhất. Đối với đơn chất, điểm tới hạn có thể được định nghĩa là điểm mà phía trên nó, pha lỏng không thể tồn tại như một pha độc lập. Nói cách khác, phía trên điểm tới hạn khí không thể bị hoá lỏng bằng cách nén áp suất cao. Phía trên điểm C hệ được mô tả như pha lỏng chặt (dense fluid) khác với pha hơi và lỏng thông thường (liquid).

Đường HC thường được gọi là đường áp suất hơi. Cũng có khi được gọi là đường cong điểm sương, và đường cong điểm bọt của đơn chất. Xem xét quá trình chuyển pha đẳng áp trên hình II.2. Từ "m" đến "n" hệ ở trạng thái rắn. Hệ hoàn toàn ở trạng thái lỏng trong khoảng o - b. Tại "b", hệ ở trạng thái lỏng bão hoà. Bất kỳ sự cung cấp năng lượng sẽ làm lỏng hoá thành hơi ở nhiệt độ và áp suất không đổi. Tại "d", hệ ở trạng thái hơi bão hoà. Tiếp tục tăng nhiệt độ sẽ nhận được hơi quá nhiệt.

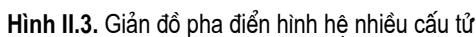
Tại các giá trị áp suất và nhiệt độ trên đường HC hệ có thể tồn tại hoàn toàn ở trạng thái lỏng bão hoà hoặc hơi bão hoà hoặc hỗn hợp lỏng hơi. Điều kiện để hệ tồn tại ở trạng thái pha nào đó phụ thuộc vào mức năng lượng ở áp suất và nhiệt độ xác định.

Hình vuông "bfghd" trên hình II.2 mô tả tính chất pha quan trọng khác được xác minh bằng thực nghiệm. Giả sử trong bình chứa có cửa sổ được đồ đầy một chất lỏng nào đó. Đặt bình chứa tại điều kiện của điểm "b" và chiếu vào cửa sổ cho dễ quan sát. Tăng áp suất ở nhiệt độ không đổi (nén đẳng nhiệt), đi từ "b" tới "f" ánh sáng sẽ bị mờ đi. Tới một điểm nào đó (tương tự như khi chúng ta nháy mắt) ánh sáng hoàn toàn biến mất. Khi này, trong bình chứa có một cái gì đó giống như hơi nhưng không tạo bọt như vẫn thường thấy. Tại "f" ở phía trên điểm tới hạn C, hệ tồn tại ở trạng thái pha thứ tư, trạng thái pha đặc biệt không thể mô tả nhờ các giác quan, thường được gọi là pha lỏng chặt (dense fluid) khác với pha lỏng thông thường (liquid). Tuy nhiên pha lỏng này cũng có thể chảy thành dòng và được sử dụng như khí và lỏng thông thường. Pha lỏng tại "f" trông giống như khí nhưng tính chất lại khác với khí thông thường ở bên phải đường HC và phía dưới  $P_C$ : nó có tỷ trọng lớn hơn khí nhưng độ chịu nén cao hơn lỏng thông thường.

Từ "f" có thể thực hiện quá trình đẳng áp tới "g", giảm áp đẳng nhiệt tới "h" và sau đó đẳng áp tới "d". Như vậy đã chuyển từ lỏng bão hoà sang hơi bão hoà mà không có sự chuyển pha nào cả. Có thể đi thẳng từ "b" đến "d"

Từ điểm nhiệt độ tới hạn  $t_c$  trên trục nhiệt độ (hình II.1) đi tới điểm tới hạn C, tức là đã tiếp xúc với đường bao pha HCl. Các đường nhiệt độ nằm giữa các đường cong HC và CI bên trong đường bao pha tương ứng với áp suất không đổi, đó là đặc trưng cơ bản của giản đồ pha hệ 1 cấu tử. Đường cong áp suất hơi của các hydrocarbon nhẹ được đưa ra trên hình III.1 và III.2. Đó là các đường cong HC trên hình II.2.

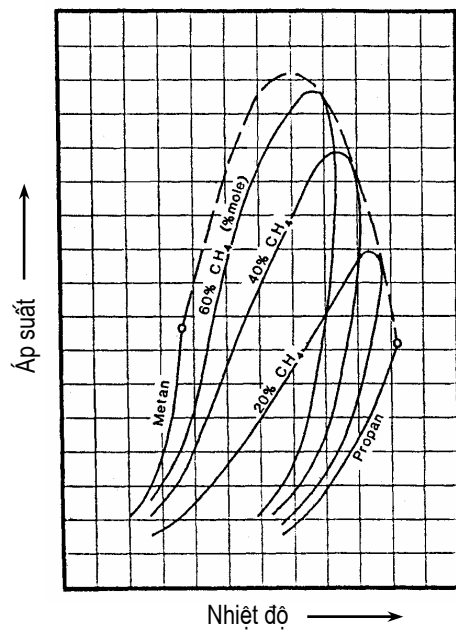
Đối với hệ nhiều cấu tử, vị trí của các đường cong trên giản đồ pha phụ thuộc vào thành phần của hỗn hợp. Với hệ một cấu tử, đường bao pha HCl tạo thành miền là một mặt phẳng. Đối với hệ nhiều cấu tử hỗn hợp các chất, đường bao pha tạo thành không phải một mặt phẳng mà có chiều dày như hình cái lược. Thành phần là biến số phản ánh chiều dày của bao pha. Nếu thay trực thể tích trên hình II.1 bằng trực thành phần và sau đó lập giản đồ áp suất - nhiệt độ phân lỏng - hơi của giản đồ pha hệ nhiều cấu tử sẽ nhận được hình II.3.



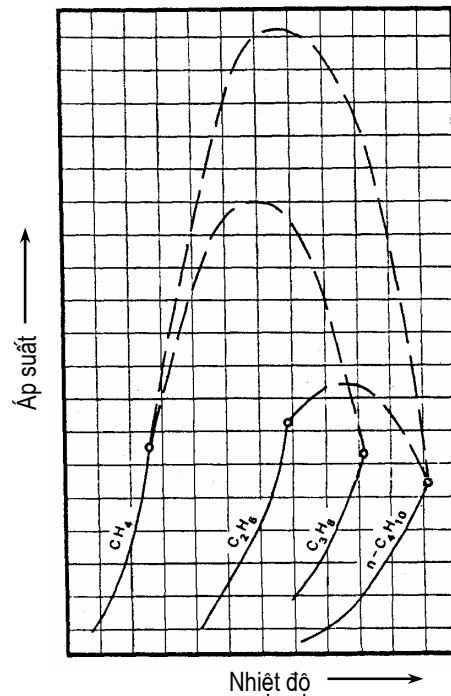
24

trình ngưng tụ. Tiếp tục giảm áp suất, lượng lỏng hình thành nhiều hơn, vì có sự đổi hướng của các đường tỉ lệ lỏng - hơi (quality lines - các đường nét đứt trên hình II.3). Miền suy biến (retrograde region) được tạo bởi các điểm thay đổi độ dốc của các đường này. Trong miền suy biến, sự ngưng tụ lỏng xảy ra khi giảm áp suất hoặc tăng nhiệt độ (ngược với sự ngưng tụ thông thường). Tiếp tục giảm áp suất, ra khỏi miền suy biến, đi từ D tới E, lượng lỏng giảm dần cho tới khi đạt điểm sương (điểm E). Phía dưới điểm E không còn trạng thái lỏng, chỉ còn trạng thái hơi.

Điểm tới hạn C của hỗn hợp khí hydrocacbon luôn luôn ở phía bên trái của điểm N (cricondenbar - điểm ứng với áp suất cực đại sự hình thành pha lỏng và pha hơi). Vị trí của điểm C là quan trọng nhất, điều đó liên quan đến sự thay đổi hướng của các đường lỏng hơi bên trong đường bao pha. Điểm tới hạn C đôi khi có thể ở bên phải điểm N, như biểu diễn trên hình II.4. Khi đó sẽ có hai miền suy biến. Nhưng hình II.3 biểu diễn giản đồ pha điển hình với hầu hết các hệ nhiều cấu tử được tính toán trong các quá trình công nghệ.



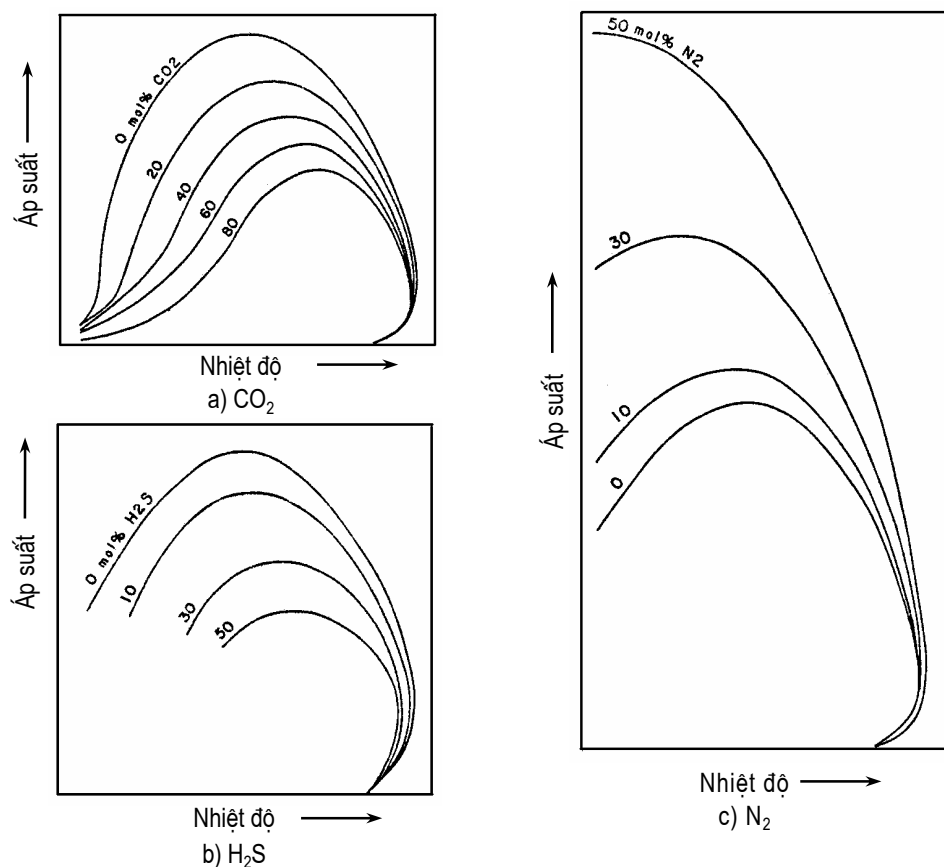
**Hình II.4.** Ảnh hưởng của thành phần đến đường bao pha của hệ bậc hai etan - propan



**Hình II.5.** Vị trí quỹ tích tới hạn của một số hệ bậc hai

Lưu ý rằng các giá trị giả tới hạn tính toán được trong chương III không phải là điểm C trên hình II.3 trừ trường hợp ngẫu nhiên. Trên hình II.4 là giản đồ pha của hệ bậc hai metan - propan, cho thấy ảnh hưởng của thành phần đến hình dáng và vị trí của đường bao pha. Hai đường cong ngoài cùng là các đường áp suất hơi của metan và propan, bắt đầu từ điểm tới hạn. Ba đường bao pha còn lại là của ba hỗn hợp có tỷ lệ thành phần metan - propan khác nhau. Đường nét đứt là đường nối tất cả các điểm tới hạn trên mỗi đường bao pha, được gọi là quỹ tích tới hạn, bắt đầu từ điểm tới hạn của metan, kết thúc tại điểm tới hạn của propan. Như vậy vị trí điểm tới hạn trên mỗi đường bao pha thay đổi theo thành phần của hỗn hợp các hydrocarbon.

Hình II.4 và II.5 cho thấy ảnh hưởng của thành phần hỗn hợp đến vị trí và hình dạng đường bao pha. Dự đoán chính xác về điều kiện hình thành điểm bọt và điểm sương, điểm tới hạn là rất quan trọng khi tính toán thiết kế công nghệ.



Hình II.6. Ảnh hưởng của  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  đến đường bao pha của khí tự nhiên



Các tạp chất không hydrocacbon trong khí như nước,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$  có ảnh hưởng đáng kể đến đường bao pha. Nước có áp suất hơi thấp và không tan lẫn trong hydrocacbon lỏng nên chỉ ảnh hưởng đến đường bao pha của hỗn hợp ở điều kiện nhiệt độ cao và áp suất thấp. Ảnh hưởng của  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  và  $\text{N}_2$  đến đường bao pha được mô tả trên hình II.6.  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{S}$  làm giảm điểm áp suất cực đại tồn tại hơi và lỏng (cricondenbar) của hỗn hợp. Các cấu tử khác trong khí tự nhiên như etan, propan và butan cũng có ảnh hưởng tương tự. Mặt khác,  $\text{N}_2$  lại làm tăng điểm áp suất cực đại tồn tại hơi và lỏng (cricondenbar) của hỗn hợp và giảm khả năng trộn lẫn.

#### II.4. CÂN BẰNG PHA LỎNG - HƠI

Nhiều quá trình công nghệ được thực hiện ở điều kiện có cân bằng pha lỏng - hơi như các quá trình chưng cất, hấp thụ. Trên thực tế, tính toán các quá trình trên không hoàn toàn đạt được trạng thái cân bằng pha vì thời gian tiếp xúc giữa hai pha lỏng và hơi chưa đủ để thiết lập cân bằng. Để thuận tiện cho việc tính toán, người ta cần đưa ra thừa số hiệu chỉnh.

Cân bằng pha không phải trạng thái tĩnh mà là cân bằng động, vẫn luôn tồn tại sự chuyển động của các phân tử từ pha lỏng sang pha hơi và ngược lại. Tốc độ bay hơi và ngưng tụ là bằng nhau.

Đại lượng đặc trưng cho sự phân bố của các cấu tử giữa các pha ở điều kiện cân bằng là hằng số cân bằng pha  $K$  được xác định bằng phương trình:

$$K_i = y_i / x_i \quad (\text{II.13})$$

trong đó  $y_i$  là phần mol của cấu tử  $i$  trong pha hơi;

$x_i$  là phần mol của cấu tử  $i$  trong pha lỏng.

Xét cân bằng vật liệu của tháp tách:

$C_i$  là phần mol cấu tử  $i$  trong dòng nguyên liệu vào tháp tách;

$y_i$  là phần mol cấu tử  $i$  trong pha hơi;

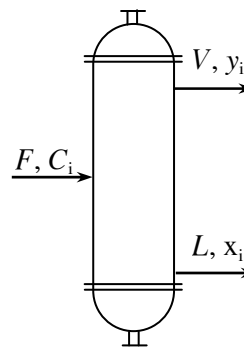
$x_i$  là phần mol cấu tử  $i$  trong pha lỏng;

$K_i$  là hằng số cân bằng pha lỏng - hơi;

$F$  là tổng số mol nguyên liệu;

$V$  là tổng số mol hơi;

$L$  là tổng số mol lỏng;



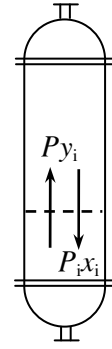
Ta có phương trình cân bằng vật liệu của tháp tách:

$$F = V + L$$

Với cấu tử  $i$  nào đó:  $F.C_i = V.y_i + L.x_i$

Khi áp suất  $P$  của hệ dưới 400 kPa (600 psi) có thể coi như khí lý tưởng. Khi đó có thể sử dụng áp suất hơi để tính áp suất cân bằng pha. Ở điều kiện cân bằng, tốc độ bay hơi của tất cả các cấu tử phải bằng tốc độ ngưng tụ, nghĩa là không có sự thay đổi thành phần pha hơi hoặc pha lỏng. Do đó lực tác dụng theo cả hai hướng phải là bằng nhau:

$$P y_i = P_i x_i$$



trong đó:  $P_i$  là áp suất hơi riêng phần của cấu tử  $i$  nào đó tại áp suất  $P$  và nhiệt độ  $T$  của tháp tách.

Từ đó ta có:  $K_i = P_i / P$  (II.14)

Điều kiện cân bằng pha cơ bản của hệ là nhiệt độ, áp suất và thế hoá học của mỗi cấu tử phải bằng nhau ở pha khí và pha lỏng:

$$P^L = P^K$$
 (II.15)

$$T^L = T^K$$
 (II.16)

$$\mu^L = \mu^K$$
 (II.17)

Chênh lệch thế hoá học của một cấu tử nào đó trong hai pha là động lực của quá trình chuyển khối giữa các pha. Tương tự, chênh lệch của nhiệt độ là động lực của quá trình truyền nhiệt, còn chênh lệch áp suất là động lực của các quá trình cơ học. Cân bằng của hệ đạt được khi hiệu số chênh lệch đó đạt giá trị 0.

Ở áp suất cao hơn, có thể tới 3,5 MPa (500 psi), người ta sử dụng khái niệm fugat (ký hiệu là  $f$ ) có liên quan đến năng lượng tự do và các khái niệm nhiệt động học cơ sở khác. Fugat có thứ nguyên áp suất, được sử dụng để hiệu chỉnh với hệ khí thực, và có liên quan với thừa số chịu nén  $z$ , đôi khi  $f$  còn được gọi là "áp suất hiệu chỉnh". Người ta còn sử dụng khái niệm hệ số fugat  $\varphi = f / P$

Đối với hệ khí thực, sự thay đổi thế hoá học tỷ lệ với sự thay đổi của fugat hoặc hoạt độ của cấu tử đó, vì vậy cân bằng của fugat và hoạt độ của cùng một cấu tử trong các pha khác nhau cũng là dấu hiệu cân bằng:

$$f_i^L = f_i^K \quad (\text{II.18})$$

$$a_i^L = a_i^K \quad (\text{II.19})$$

Khi biết fugat của các cấu tử trong hệ, cũng có thể xác định được hằng số cân bằng của từng cấu tử, tức là xác định được cân bằng của nó. Phương trình cân bằng pha lý tưởng có dạng:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_{iL}^0}{f_{iK}^0} \quad (\text{II.20})$$

với  $f_{iL}^0$  là fugat của cấu tử tinh khiết ở trạng thái lỏng;  $f_{iK}^0$  là fugat của cấu tử tinh khiết ở trạng thái khí.

Theo định luật dung dịch lý tưởng (khác với định luật khí lý tưởng)

$$f_i^L = f_{iL}^0 \cdot x_i \quad \text{và} \quad f_i^K = f_{iK}^0 \cdot y_i$$

trong đó:  $f_i^L$  là fugat của cấu tử  $i$  trong hỗn hợp lỏng;

$f_i^K$  là fugat của cấu tử  $i$  trong hỗn hợp khí.

Tại cân bằng:  $f_i^L = f_i^K$

$$f_{iL}^0 \cdot x_i = f_i^K = f_{iK}^0 \cdot y_i$$

Do đó: 
$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_{iL}^0}{f_{iK}^0}$$

Hệ số fugat  $\varphi$  của hỗn hợp bằng:

$$\varphi = f_i / P \cdot C_i \quad (\text{II.21})$$

Đối với cấu tử tinh khiết  $C_i = 1$ , áp suất của hệ bằng áp suất hơi bão hoà của cấu tử đó ở áp suất đã cho. Khi đó hệ số fugat của cấu tử  $i$  tinh khiết có dạng:

$$v_i^0 = f_i^0 / P_i^0 \quad (\text{II.22})$$

Hệ số hoạt độ:

$$\gamma = a_i / c_i = f_i / (c \cdot f_i^*) \quad (\text{II.23})$$

trong đó  $f_i^*$  là fugat của cấu tử  $i$  ở trạng thái lỏng ở điều kiện tiêu chuẩn;

$c$  là nồng độ dung dịch.

Khi đó hằng số cân bằng của hệ khí thực:

$$K_i = \varphi_i^L / \varphi_i^K \quad (\text{II.24})$$

hoặc:

$$K_i = \gamma_i^L f_i^* / \varphi_i^K P$$

$$K_i = \gamma_i^L v_i / \varphi_i^K \quad (\text{II.25})$$

Từ các phương trình trạng thái khí thực (BWR, PR, RK,...) có thể xác định được  $\varphi_i$ . Đó là cơ sở của phương pháp giải tích để tính hằng số cân bằng pha của hỗn hợp hydrocacbon.

Phương trình tính toán fugat của cấu tử  $i$  trong hệ khí thực như sau:

$$RT \ln f_i = RT \ln P_i + \int_0^P (V_i - V) dP \quad (\text{II.26})$$

trong đó  $V_i$  là thể tích mol riêng phần của cấu tử  $i$ ;

$V$  là thể tích khí lý tưởng:  $V = RT/P$ .

Phương trình xác định  $\varphi_i$  có dạng:

$$RT \ln \varphi_i = \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (\text{II.27})$$

hoặc

$$\ln \varphi = \frac{I}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (\text{II.28})$$

Đó là biểu thức tổng quát nhất để xác định hằng số cân bằng pha của hỗn hợp hydrocacbon. Tính toán bằng các phương trình trạng thái khác nhau sẽ cho kết quả khác nhau. Đó là vì khi tính toán cần phải giải các phương trình trạng thái khí thực có liên quan đến các quy tắc, các định luật và các thừa số hiệu chỉnh không phải là chính xác hoàn toàn cho mọi hỗn hợp. Mà cần phải cho kết quả gần với các số liệu thực nghiệm đã thu được. Với các phân tử hydrocacbon đơn giản sự hiệu chỉnh khá phù hợp.

Kết quả tính toán với các parafin mạch thẳng từ etan tới decan là đúng đắn. Riêng với metan có sự sai khác do áp suất hơi của metan lớn và tính chất bất thường của metan trong pha lỏng. Với nitơ cũng có sự sai lệch tương tự. Hydrosunfit, nước và cacbon dioxit khác xa các hydrocacbon do tính phân cực của chúng. Vì vậy với các hỗn hợp khí có chứa một vài hoặc tất cả

các cấu tử kể trên, tính chất của hỗn hợp khí sẽ rất phức tạp, việc tính toán cần phải có sự hiệu chỉnh đặc biệt.

Có nhiều phương pháp khác nhau để xác định hằng số cân bằng pha của hệ nhiều cấu tử. Trong chương này sẽ lần lượt nghiên cứu các phương pháp giải tích và phương pháp giản đồ để xác định hằng số cân bằng pha của hỗn hợp các hydrocacbon.

## II.5. PHƯƠNG PHÁP GIẢI TÍCH XÁC ĐỊNH HẸNG SỐ CÂN BẰNG PHA CỦA HỖN HỢP CÁC HYDROCACBON

Đặc trưng cơ bản của phương pháp giải tích để xác định hằng số cân bằng pha là sử dụng các phương trình trạng thái khác nhau, tính toán hệ số fugat và hoạt độ của các cấu tử.

Bản chất của phương pháp này là hằng số cân bằng pha được xác định nhờ hệ số fugat.

Hiện nay đối với hệ các hydrocacbon, người ta thường sử dụng nhất là các phương trình trạng thái Benedict - Webb - Rubin (BWR), phương trình Redlich - Kwong (RK), phương trình Peng - Robinson (PR) đã nêu ở phần trên.

### II.5.1. Sử dụng phương trình RK để xác định hằng số cân bằng pha

Từ phương trình trạng thái RK:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v-b)} \quad (\text{II.7})$$

trong đó:  $b = \sum b_i y_i$  (II.29)

$$b_i = 0,0867 RT_{ci} / P_{ci} \quad (\text{II.30})$$

$$d = \sum d_i y_i \quad (\text{II.31})$$

$$d_i = A_i + B_i (T_{ci} / T - 1) + C_i (T_{ci} / T - 1)^2 \quad (\text{II.32})$$

với  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  là hệ số của các cấu tử riêng biệt.

Một trong các thông số trạng thái  $a$  được thay thế bằng thông số  $d$ , trong đó  $d$  phụ thuộc vào nhiệt độ rút gọn. Thông số  $d$  còn là hàm của thành phần hỗn hợp. Các giá trị của nó nhận được từ xử lý các số liệu thực nghiệm xác định cân bằng lỏng – hơi và entanpi của hệ.

Khi đó phương trình RK có dạng sau:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{RTbd}{v(v+d)} \quad (\text{II.33})$$

Việc đưa thông số mới  $d$  thay thế cho thông số  $a$  cho phép nhận được phương trình trạng thái mô tả chính xác hơn các tính chất nhiệt động của hỗn hợp thực các hydrocacbon ở trạng thái khí và lỏng.

Giải các phương trình trên ta nhận được:

$$\ln \phi_i = \frac{b_i m}{b(z-m)} - \ln(z-m) - d_i \ln \left( 1 + \frac{m}{z} \right) - \frac{b_i dm}{b(z+m)} \quad (\text{II.34})$$

trong đó:  $m = Pb/RT$ ;  $z$  ở đây là thông số độ chịu nén.

Thông số độ chịu nén  $z$  được xác định từ phương trình:

$$z^3 - z^2 - z(m^2 + m - dm) - dm^2 = 0 \quad (\text{II.35})$$

Hệ số  $b$ ,  $b_i$ ,  $d$ ,  $d_i$  được xác định từ các phương trình (I.29 ÷ II.32). Các hệ số  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  có trong bảng II.1.

**Bảng II.1. Giá trị các hệ số  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  trong phương trình (II.32)**

Cấu tử	$A_i$	$B_i$	$C_i$
Metan ( $T > 190,55\text{K}$ )	4,934	8,00	1,5
Metan ( $T < 190,55\text{K}$ )	4,934	7,39	0,3
Etan	4,934	8,30	0
Propan	4,934	8,82	0
izo-Butan	4,934	9,30	0
<i>n</i> -Butan	4,934	9,35	0
izo-Pentan	4,934	9,40	0
<i>n</i> -Pentan	4,934	9,50	0
<i>n</i> -Hexan	4,934	10,00	0
<i>n</i> -Heptan	4,934	10,50	0
<i>n</i> -Octan	4,934	11,00	0
<i>n</i> -Nonan	4,934	11,20	0
<i>n</i> -Decan	4,934	11,60	0
CO <sub>2</sub>	3,500	6,80	0
H <sub>2</sub> S	4,260	6,50	0

Hằng số cân bằng pha của nitơ phụ thuộc đáng kể vào bản chất của hydrocacbon mà nó hoà tan:

$$d_{N_2} = \sum d_{N_2}^i x_i \quad (II.36)$$

$$d_{N_2}^i = A_i + B_i \left( \frac{T_{C_{N_2}}}{T} - 1 \right) + B_i \left( \frac{T_{C_{N_2}}}{T} - \frac{1}{2} \right) \quad (II.37)$$

Giá trị  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  đối với hệ bậc 2 của nitơ với các hydrocacbon,  $CO_2$  và  $H_2S$  xem ở bảng II.2.

**Bảng II.2. Giá trị các hệ số  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  trong phương trình (II.37)**

Các cấu tử	$A_i$	$B_i$	$C_i$
Nitơ – nitơ	4,934	7,66	1,95
Nitơ – metan	4,350	7,30	0
Nitơ – etan	2,960	5,38	1,33
Nitơ – propan	2,030	3,14	0
Nitơ – izo-butan	1,790	2,71	0
Nitơ – <i>n</i> -butan	1,300	2,10	0
Nitơ – izo-pentan	1,100	1,80	0
Nitơ – <i>n</i> -pentan	1,000	1,60	0
Nitơ – <i>n</i> -hexan	1,000	1,60	0
Nitơ – <i>n</i> -heptan	1,000	1,60	0
Nitơ – <i>n</i> -octan	1,000	1,60	0
Nitơ – <i>n</i> -nonan	1,000	1,60	0
Nitơ – <i>n</i> -decan	1,000	1,60	0
Nitơ – $CO_2$	2,960	5,38	1,33
Nitơ – $H_2S$	2,030	3,14	0

Sai số trung bình giữa giá trị hằng số cân bằng  $K$  nhận được bằng tính toán và thực nghiệm trong khoảng nhiệt độ ( $-180 \dots +140^\circ C$ ) và áp suất đến 14 MPa vào khoảng 2 ... 7%.

#### **II.5.2. Tính toán hằng số cân bằng pha với hệ nitơ và hydrocacbon parafin từ $C_1$ đến $C_{10}$ bằng phương pháp Kalasnhicov - Klimenco**

Phương pháp Kalasnhicov - Klimenco dựa trên cơ sở sử dụng phương trình Benedict - Webb - Rubin (BWR).

Để tiện tính toán, người ta đã đưa ra các đại lượng rút gọn:

$$v_r = v / v_c ; \quad P_r = P / P_c ; \quad T_r = T / T_c$$

$v_c, P_c, T_c$  là các đại lượng tới hạn.

Định luật trạng thái tương hợp mô tả với tất cả các chất, có tồn tại trạng thái tại đó chúng có cùng các đại lượng rút gọn.

Phương trình trạng thái tương hợp có dạng:

$$f(v_r, P_r, T_r) = 0 \quad (\text{II.38})$$

Có thể phát biểu như sau: *Nếu có hai hay nhiều chất phù hợp với phương trình trạng thái tương hợp, có hai trong số ba đại lượng rút gọn bằng nhau, thì chúng cũng sẽ có đại lượng rút gọn thứ ba như nhau.* Các chất tuân theo định luật trạng thái tương hợp được gọi là các chất tương tự nhau về mặt nhiệt động học. Trên cơ sở định luật này có thể xác định tính chất của một chất nếu biết tính chất của chất tương tự về mặt nhiệt động.

Ví dụ khi biết  $P$  và  $P_c$  của một chất, có thể xác định  $P_1$  của một chất khác nếu biết  $P_{c1}$  của nó:

$$P_1 = P_r \cdot P_{c1}$$

mà ta đã biết:  $P_r = P / P_c$ .

Định luật trạng thái tương hợp mô tả khá tốt tính chất của các hydrocarbon dãy parafin. Điều đó được giải thích do sự khác nhau rất ít giữa công thức phân tử của các hydrocarbon thuộc cùng một dãy đồng đẳng, hay nói cách khác vì chúng có cùng công thức tổng quát  $C_nH_{2n+2}$ .

Mức độ sai lệch của khí thực với định luật khí lý tưởng được xác định bởi thông số chịu nén  $z$  trong phương trình:

$$PV = zRT$$

Định luật trạng thái tương hợp giả thiết thông số chịu nén tại điểm tới hạn  $z_c$  đối với tất cả các chất là như nhau. Tuy nhiên các số liệu thực nghiệm đã chứng tỏ rằng  $z_c$  đối với các chất khác nhau có giá trị khác nhau, đối với đa số các chất khí  $z_c = 0,2 \dots 0,3$ .

Các hằng số vật lý của các hydrocarbon từ  $C_1$  đến  $C_{12}$  và một số khí có trong bảng II.3.

Nguyên nhân gây nên sự sai lệch đó là do hình dạng phân tử khí thực không có dạng hình cầu như người ta đã giả thiết. Thông số acentric  $\omega$  được đưa ra để đặc trưng cho mức độ sai lệch hình dạng phân tử so với mô hình hình cầu. Khi đó phương trình trạng thái tương hợp có dạng:

$$f(v_r, T_r, P_r, \omega) = 0 \quad (\text{II.39})$$



Bảng II.3. Hằng số vật lý của các hydrocacbon  $C_1 \dots C_{12}$  và một số khí

Cấu tử	Khối lượng phân tử	$z_c$	Nhiệt độ tới hạn		Áp suất tới hạn		EMR	Thừa số acentric $\omega$
			$^{\circ}\text{R}$	K	psi	MPa		
$C_1$	16,043	0,29	343	191	666	4,60	14,19	0,0104
$C_2$	30,070	0,29	550	305	707	4,88	24,37	0,0979
$C_3$	44,097	0,28	666	370	617	4,25	34,63	0,1522
izo- $C_4$	58,124	0,28	734	408	528	3,65	44,74	0,1852
n- $C_4$	58,124	0,27	765	425	551	3,80	44,24	0,1995
izo- $C_5$	72,151	0,27	829	460	491	3,39	55,30	0,2280
n- $C_5$	72,151	0,27	845	470	489	3,37	55,27	0,2514
n- $C_6$	86,178	0,26	913	507	437	3,01	65,58	0,2994
n- $C_7$	100,205	0,26	972	540	397	2,74	75,88	0,3494
n- $C_8$	114,232	0,26	1024	569	361	2,49	86,19	0,3977
n- $C_9$	128,259	0,25	1070	595	332	2,29	96,53	0,4445
n- $C_{10}$	142,286	0,25	1112	618	305	2,10	106,86	0,4898
n- $C_{11}$	156,302	0,24	1150	639	285	1,97	117,17	0,5350
n- $C_{12}$	170,338	0,24	1185	658	264	1,82	127,50	0,5620
$N_2$	28,016	0,29	227	126	493	3,40	9,71	0,0372
$CO_2$	44,010	0,28	548	304	1071	7,38	14,44	0,2667
$H_2S$	34,076	0,28	672	373	1300	8,96	20,28	0,0948
$O_2$	32,000	0,29	278	155	731	5,04	8,69	0,0216
$H_2$	2,016	0,30	60	33	188	1,30	4,23	-0,2202
$H_2O$	18,015	0,235	1165	647	3199	22,06	—	0,3443

Phương trình trên thường được ứng dụng để xác định các thông số nhiệt động của chất ở dạng:

$$a = a^0 + \omega a' \quad (\text{II.40})$$

trong đó:  $a$  là thông số nhiệt động của khí thực cần xác định;

$a^0$  là thông số nhiệt động của chất giả thiết tuân theo định luật và là hàm của các đại lượng rút gọn;

$a'$  là hệ số hiệu chỉnh sự sai khác của khí thực so với khí giả thiết tuân theo định luật, và cũng là hàm của các đại lượng rút gọn.

Trên cơ sở sử dụng phương trình Benedict - Webb - Rubin (BWR) ở trên, đưa vào các đại lượng rút gọn, Kalasnhicov và Klimenco đã nhận được phương trình có dạng:

$$\ln f_i^K = \left( c_1 + \frac{c_2}{T_{ri}^2} + \frac{c_3}{T_{ri}^3} \right) \cdot \frac{P_{ri}}{T_{ri}} + \left( c_4 + \frac{c_5 P_{ri}}{T_{ri}} \right) \cdot \frac{P_{ri}^2}{T_{ri}^5} +$$

$$+ \left[ \left( c_6 + \frac{c_7}{T_{ri}} + \frac{c_8}{T_{ri}^2} \right) \cdot \frac{P_{ri}}{T_{ri}^5} + \left( c_9 + \frac{c_{10}}{T_{ri}} + \frac{c_{11}}{T_{ri}^2} \right) \cdot \frac{P_{ri}^2}{T_{ri}^2} \right] \cdot (N_i - 1)^2 \quad (\text{II.41})$$

trong đó:  $N_i = \frac{\sum M_i y_i}{M_i}$ ;

$P_c$  là áp suất tới hạn;  $T_c$  là nhiệt độ tới hạn;

$P_{ri}, T_{ri}$  là các đại lượng rút gọn của cấu tử  $i$ .

$M_i$  là khối lượng phân tử của hydrocarbon (đối với nitơ, công nhận giá trị khối lượng phân tử tương đương là 11).

$c_1 \dots c_{11}$  là các hằng số được đưa ra trong bảng II.4 (với các hydrocarbon từ  $C_2$  đến  $C_{10}$ , các hằng số  $c_1 \dots c_{11}$  là chung còn với nitơ và metan là riêng).

Hằng số cân bằng pha được tính theo phương trình:

$$K_i = \frac{\gamma_i^L f_i^{*L}}{\phi_i^K P} \quad (\text{II.42})$$

**Bảng II.4. Giá trị các hệ số  $c_1 \dots c_{11}$  trong phương trình  
Kalasnhicov - Klimenco**

Hệ số	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Hydrocarbon C <sub>2</sub> đến C <sub>10</sub>
c <sub>1</sub>	0,1827448	0,06557467	0,4567890
c <sub>2</sub>	- 0,5567094	- 0,2533226	- 0,7364150
c <sub>3</sub>	0,1628858	- 0,07441288	- 0,09020270
c <sub>4</sub>	- 0,3695996	- 0,06095239	- 0,04647840
c <sub>5</sub>	0,5736230	0,04814230	0,001388500
c <sub>6</sub>	- 0,2494726	- 0,01650733	- 0,7589850
c <sub>7</sub>	1,395258	1,233154	1,341610
c <sub>8</sub>	- 0,9883554	- 0,7383944	0,0004026500
c <sub>9</sub>	0,2979147	0,6241929	0,8807840
c <sub>10</sub>	- 2,302971	- 3,262881	- 1,276069
c <sub>11</sub>	4,256129	4,255619	0,5362179

Fugacity của cấu tử tinh khiết trong pha lỏng ở trạng thái tiêu chuẩn  $f_i^{*L}$  được xác định theo phương trình:

$$\ln f_i^{*L} = \ln P_{c_i} + \ln \Psi_i^{(0)} + \omega_i \ln \Psi_i^{(1)} + \frac{P}{a_5 \tau_i + a_6 \tau_i^2} \quad (\text{II.43})$$

trong đó:  $\ln \Psi_i = a_0 + \frac{a_1}{\tau_i} + a_2 \tau_i + a_3 \tau_i^2 + a_4 \tau_i^3$

$$\tau_i = T_r' = \frac{T}{\sum T_{c_i}' \cdot y_i}$$

$\omega_i$  là thừa số acentric của cấu tử  $i$ ;

$a_0 \dots a_6$  là các thừa số của phương trình. Giá trị của  $a_0 \dots a_4$  được đưa ra trong bảng II.5. Giá trị  $a_5, a_6, \omega_i$  được đưa ra trong bảng II.6.

**Bảng II.5. Bảng giá trị các hệ số  $a_0 \dots a_4$**

	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
$\ln \psi^{(0)} (C_2 \dots C_{10})$	10,6147	- 6,52897	- 7,39448	3,46229	- 0,678062
$\ln \psi^{(1)} (C_2 \dots C_{10})$	0,968095	- 7,08812	23,3047	- 22,7035	5,36108

**Bảng II.6. Bảng giá trị các hệ số  $\omega_i, a_5, a_6$**

Các cấu tử	$a_5$	$a_6$	$\omega_i$
Nitơ trong $C_1 \dots C_{10}$	935	- 475	-
Metan	559	- 209	-
Etan	650	- 328	0,105
Propan	510	- 240	0,152
izo-butan	394	- 152	0,192
n-butan	394	- 152	0,200
izo-pentan	326	- 117	0,206
n-pentan	326	- 117	0,252
Hexan	272	- 90,6	0,298
Heptan	233	- 65,5	0,349
Octan	213	- 62,8	0,392
Nonan	185	- 49,2	0,450
Decan	166	- 40,6	0,479

Đối với nitơ và metan, thừa số acentric nhận giá trị  $\omega = 0$ , và phương trình tính fugat  $f_i^{*L}$  ở trên (II.43) có thêm các số hạng sau:

$$\bullet \text{ đối với nitơ: } + \frac{\sum_{i=2}^N a_{N_2-C_i} \cdot x_i}{\sum_{i=2}^N x_i} \quad (\text{II.44})$$

$$\bullet \text{ đối với metan: } + \frac{\sum_{i=3}^N a_{C_1-C_i} \cdot x_i}{\sum_{i=3}^N x_i} \quad (\text{II.45})$$

trong đó  $a_{N_2-C_i}$  là hệ số có tính đến ảnh hưởng của dung môi đến  $f_{N_2}^{*L}$ ;

$a_{C_1-C_i}$  là hệ số có tính đến ảnh hưởng của dung môi đến  $f_{C_1}^{*L}$ .

Đối với etan và các hydrocacbon nặng hơn, người ta thừa nhận trạng thái lỏng của chất tinh khiết ở điều kiện áp suất và nhiệt độ của hệ là trạng thái tiêu chuẩn.

Phương trình để tính hệ số hoạt độ của các cấu tử trong pha lỏng  $\gamma_k^L$  có dạng:

$$\ln \gamma_k^L = \sum_{i=1}^N (b_k - b_i) x_i^2 + 2 \sum_{i=1}^N (b_k - b_i) x_i S_i \quad (\text{II.46})$$

trong đó:

$$S_i = \begin{cases} x_{i-1} + x_{i-2} + x_{i-3} + \dots & i < k \\ x_{i+1} + x_{i+2} + x_{i+3} + \dots & i > k \end{cases}$$

$b_i$  là hệ số, giá trị được cho trong bảng II.7.

Chỉ số  $k$  trong phương trình trên chỉ cấu tử nào đó trong dãy đồng đẳng ngoại trừ metan.

Phương trình trên được áp dụng với các cấu tử  $C_{\geq 2}$  (từ etan trở lên). Khi đó nồng độ của nitơ (thường không quá 10%) được tính tổng với nồng độ metan.

Đối với nitơ và metan, phương trình xác định hoạt độ có dạng:

$$\ln \gamma_{C_1}^L = - \left\{ \frac{\sum_{i=3}^N b_{C_1-C_i} \cdot x_i}{\sum_{i=3}^N x_i} \left[ 1 - \left( \sum_{i=3}^N x_i \right)^2 \right] \right\} \quad (\text{II.47})$$

$$\ln \gamma_{N_2}^L = - \left\{ \frac{\sum_{i=2}^N b_{N_2-C_i} \cdot x_i}{\sum_{i=2}^N x_i} \left[ 1 - \left( \sum_{i=2}^N x_i \right)^2 \right] \right\} \quad (\text{II.48})$$

Các hệ số tính toán xem ở bảng II.7.

*Bảng II.7. Giá trị các hệ số trong phương trình tính fugat*

Cấu tử	$a_{N_2-C_i}$	$b_{N_2-C_i}$	$a_{C_1-C_i}$	$b_{C_1-C_i}$	$b_i$
Nitơ	0	0	0	0	0
Metan	0,60	0,60	0	0	0
Etan	1,60	1,00	0,45	0,45	0,45
Propan	2,00	1,00	0,65	0,47	0,54
izo-Butan	2,50	0,95	0,66	0,48	0,63
n-Butan	2,50	0,95	0,72	0,44	0,63
izo-Pentan	2,60	0,85	0,74	0,40	0,68
n-Pentan	2,60	0,85	0,80	0,35	0,68
n-Hexan	2,60	0,72	0,85	0,31	0,73
n-Heptan	2,60	0,60	0,89	0,36	0,77
n-Octan	2,15	0,50	0,93	0,40	0,79
n-Nonan	2,15	0,35	0,89	0,25	0,81
n-Decan	2,15	0,20	0,85	0,21	0,82

### II.5.3. Tính hằng số cân bằng pha theo phương pháp Starling

Hằng số cân bằng pha được xác định bằng công thức:

$$K_i = \frac{f_i^L / x_i}{f_i^K / x_i} \quad (\text{II.49})$$

Nếu ký hiệu  $\rho$  là tỷ trọng mol của hỗn hợp,  $A_0, B_0, C_0, b...$  là các thông số của phương trình;  $k_{ij}$  là các thông số tương tác của cấu tử  $i$  và cấu tử  $j$ , thì phương trình xác định fugat của cấu tử  $i$  có dạng sau:

$$\begin{aligned}
 RT \ln f_i = & RT \ln(\rho RT x_i) - \rho(B_0 + B_{0i})RT + \\
 & + 2\rho \sum_j \left[ - (A_{0j} A_{0i})^{1/2} (1 - k_{ij}) - \frac{(C_{0j} C_{0i})^{1/2}}{T^2} (1 - k_{ij})^3 + \right. \\
 & + \left. \frac{(D_{0j} D_{0i})^{1/2}}{T^3} (1 - k_{ij})^4 - \frac{(E_{0j} D_{0i})^{1/2}}{T^4} (1 - k_{ij})^5 \right] + \\
 & + \frac{\rho^2}{2} \left[ 3(b^2 b_i)^{1/2} RT - 3(a^2 a_i)^{1/3} - \frac{3(d^2 d_i)^{1/3}}{T} \right] + \\
 & + \frac{\alpha \beta}{5} \cdot \left[ 3.(a^2 a_i)^{1/3} + \frac{3.(d^2 d_i)^{1/3}}{T} \right] + \frac{3\rho^5}{5} \cdot (a^2 + \frac{d}{T})(\alpha^2 \alpha_i)^{1/3} + \\
 & + \frac{3(c^2 c_i)^{1/3} \rho^2}{T^2} \cdot \left[ \frac{1 - \exp(-\gamma \rho^2)}{\gamma \rho^2} - \frac{\exp(-\gamma \rho^2)}{2} \right] - \\
 & - \frac{2c^{1/3} \rho^2}{\gamma T^2} \cdot \left( \frac{\gamma_i}{\gamma} \right)^{1/2} \left\{ 1 - \exp(-\gamma \rho^2) \left[ 1 + \gamma \rho^2 + \frac{1}{2} \gamma^2 \rho^4 \right] \right\} \quad (II.50)
 \end{aligned}$$

Kết quả tính toán bằng các phương pháp khác nhau và so sánh với kết quả thực nghiệm nhận được cho thấy sai số không quá 5%. Phương pháp tính toán cho kết quả phù hợp đối với hệ có chứa  $N_2$ ,  $CO_2$  và  $H_2S$ .

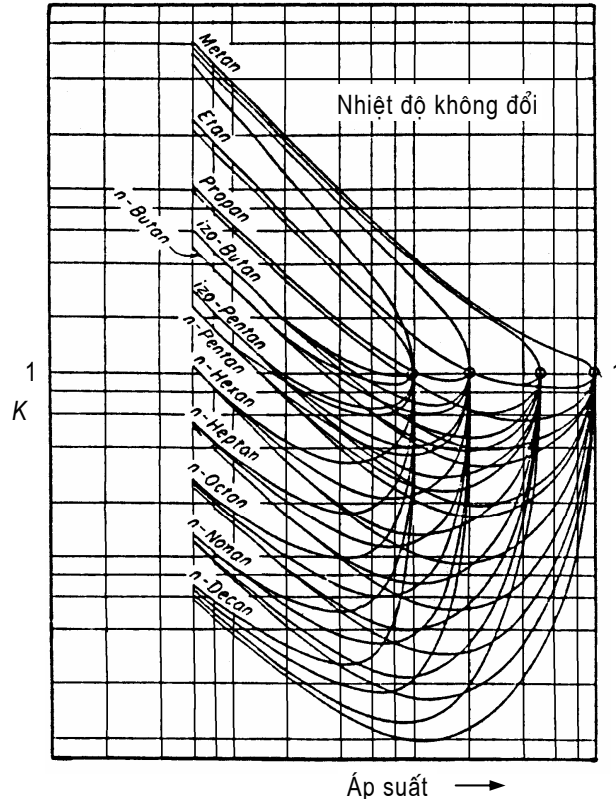
## II.6. PHƯƠNG PHÁP GIẢN ĐỒ XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ CÂN BẰNG PHA CỦA HỖN HỢP CÁC HYDROCARBON

Khi tính toán bằng tay để xác định hằng số cân bằng pha, người ta thường sử dụng các phương pháp giản đồ. Trong thực tế tính toán hằng số cân bằng pha của hệ hydrocarbon từ  $C_1$  đến  $C_{10}$  và  $N_2$ , phổ biến nhất là sử dụng các phương pháp NGPA (Natural Gas Processors Association) và phương pháp Neyrey.

### II.6.1. Xác định hằng số cân bằng pha theo phương pháp NGPA

Đây là một trong những phương pháp giản đồ đơn giản và chính xác hơn cả để xác định  $K_i$  đối với hệ hydrocarbon từ  $C_1$  đến  $C_{10}$  và nitơ. Trong

phương pháp này  $K_i$  của các hydrocacbon được xác định bằng các giản đồ phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất của hệ và áp suất quy tụ. Trên các giản đồ đó trục hoành là áp suất của hệ, còn trục tung là hằng số cân bằng pha của cấu tử nào đó trong hệ. Trong hệ trục tọa độ này người ta đã xây dựng các đường đẳng nhiệt, chúng gặp nhau tại một điểm tương ứng với giá trị hằng số cân bằng pha  $K = 1$  và áp suất chính bằng áp suất quy tụ của hệ. Trên hình II.1 đưa ra giản đồ hằng số cân bằng pha  $K$  của các hydro-cacbon tại các nhiệt độ và áp suất khác nhau.

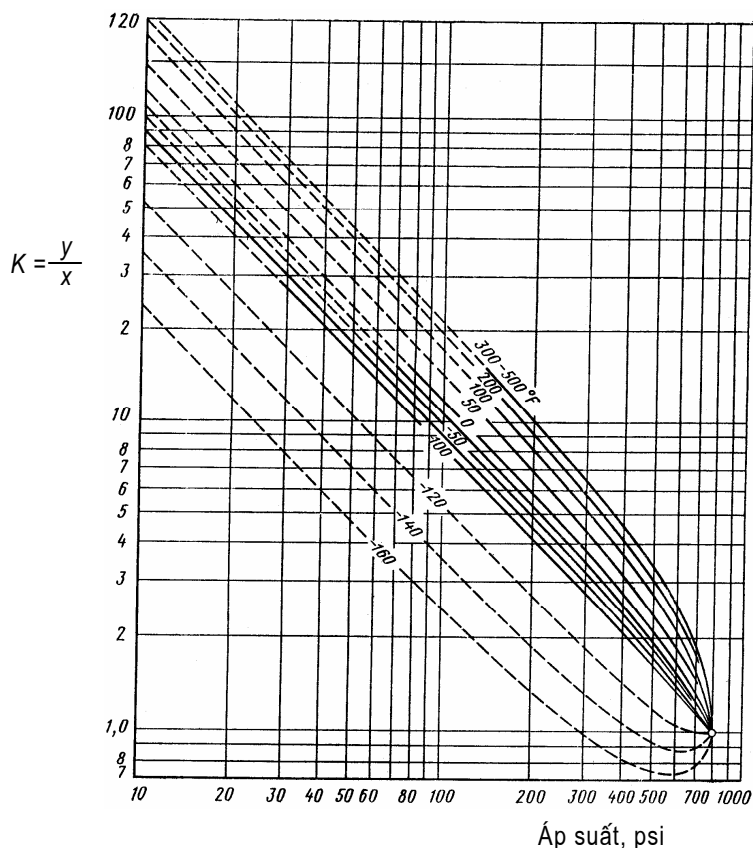


Hình II.1. Hằng số cân bằng  $K$  ở các nhiệt độ và áp suất khác nhau

Đối với các hỗn hợp khác nhau có cùng giá trị áp suất quy tụ thì giá trị hằng số cân bằng của các cấu tử riêng biệt có giá trị bằng nhau tại các giá trị áp suất và nhiệt độ bằng nhau. Vì vậy áp suất quy tụ được sử dụng như một thông số có tính đến ảnh hưởng của thành phần hỗn hợp đến giá trị hằng số cân bằng pha của hệ. Áp suất quy tụ được xác định bằng phương pháp Heddlen.

Theo Heddlen, hệ nhiều cấu tử được giả thiết là hệ giả bậc hai gồm có cấu tử nhẹ và cấu tử nặng, trong đó cấu tử nặng được đặc trưng bằng nhiệt độ tới hạn trung bình và áp suất tới hạn trung bình của tất cả các cấu tử còn lại trong hệ, trừ cấu tử nhẹ.

Trên hình II.2 là giản đồ biểu diễn các giá trị hằng số cân bằng  $K$  của metan ở áp suất quy tụ  $P_{qt} = 800 \text{ psi} = 5,5 \text{ MPa}$  ( $1 \text{ psi} = 6894,76 \text{ Pa}$ ).



**Hình II.2.** Hằng số cân bằng pha của metan ở  $P_{qt} = 800 \text{ psi}$  (5,5 MPa)

Áp suất quy tụ của hệ được coi là áp suất tới hạn của hệ giả bậc 2 ở nhiệt độ của hệ theo đường cong tới hạn của hệ giả bậc 2 đã cho. Nếu nhiệt độ của hệ thấp hơn nhiệt độ tới hạn của cấu tử nhẹ thì áp suất quy tụ nhận giá trị áp suất tới hạn của cấu tử nhẹ. Áp suất quy tụ được xác định theo giản đồ, trên đó biểu diễn các đường cong tới hạn của các hệ bậc 2.

Trình tự tính toán như sau:



1) Cho giá trị áp suất quy tụ  $P_{qt}$ .

2) Với giá trị áp suất quy tụ đã cho theo giản đồ tương ứng (ví dụ trên hình II.2 đối với metan ở áp suất quy tụ của hệ là 800 psi), xác định hằng số cân bằng pha của mỗi cấu tử ở nhiệt độ và áp suất của hệ.

3) Sử dụng giá trị hằng số cân bằng pha vừa nhận được, tính toán thành phần pha lỏng cân bằng  $x_{icb}$  theo phương trình:

$$\sum_i x_{icb} = \sum_i \frac{C_i}{1 + e \cdot (K_i - 1)} = 1 \quad (II.51)$$

trong đó:  $C_i$  là thành phần hỗn hợp ban đầu, mol/mol (mol cấu tử  $i$ /mol hỗn hợp).

$e$  là phần mol pha hơi của hỗn hợp, tính bằng phương pháp lặp với các giá trị phần mol của pha hơi  $e$  chọn trước cho đến khi biểu thức (II.51) thỏa mãn.

4) Chia pha lỏng cân bằng thành hệ giả bậc 2, trong đó cấu tử thứ nhất là cấu tử nhẹ nhất trong hệ, có nồng độ bằng hoặc lớn hơn 0,1% mol, còn cấu tử thứ hai là tất cả các cấu tử còn lại.

5) Tính toán nhiệt độ tới hạn và áp suất tới hạn của cấu tử giả thứ hai có khối lượng là khối lượng trung bình của các cấu tử còn lại:

$$T_{c2} = \frac{\sum_{i=2}^N x'_i M_i T_{ci}}{\sum_{i=2}^N x'_i M_i} \quad (II.52)$$

$$P_{c2} = \frac{\sum_{i=2}^N x'_i M_i P_{ci}}{\sum_{i=2}^N x'_i M_i} \quad (II.53)$$

6) Trên hình II.3 là các giản đồ mô tả cấu tử giả thứ hai của hệ tương ứng các giá trị nhiệt độ và áp suất tới hạn xác định ở điểm 5).

7) Áp suất quy tụ theo giản đồ đó được xác định như sau: Sau khi xây dựng đường cong tới hạn đối với trường hợp đang xét tại giá trị tương ứng với nhiệt độ của hệ, giá trị trên trục tung là áp suất quy tụ của hệ cần tìm.

8) So sánh giá trị áp suất quy tụ với giá trị đã cho ban đầu. Nếu hai giá trị không trùng nhau, lặp lại các phép tính từ điểm 2) đến điểm 7), với giá trị áp suất quy tụ mới. Làm cho đến khi giá trị  $P_{qt}$  tính toán và giá trị  $P_{qt}$  chọn ban đầu trùng nhau với sai số 8 ... 12% là có thể chấp nhận được.

hình II.3 ngang

Khi hệ hydrocacbon ở áp suất 1,6 ... 2 MPa, ảnh hưởng của áp suất quy tụ đến giá trị  $K$  không đáng kể. Vì vậy ở áp suất thấp có thể không cần xác định giá trị  $P_{qt}$  và sử dụng giản đồ xác định  $K$  ở giá trị  $P_{qt}$  bất kỳ.

Trên cơ sở kết quả nghiên cứu, người ta đã đưa ra phương pháp chọn  $P_{qt}$  để đơn giản quá trình tính toán như sau:

Khi tính toán sơ đồ công nghệ chế biến khí đồng hành có hàm lượng  $C_{\geq 3} = 150 \dots 640 \text{ g/m}^3$  bằng phương pháp ngưng tụ nhiệt độ thấp, tùy thuộc vào áp suất và nhiệt độ tại công đoạn tách, có thể chọn giá trị  $P_{qt}$  như sau:

- $P_{qt} = 2000 \text{ psi}$  khi áp suất của hệ xấp xỉ 2 MPa,  $T = -20^\circ\text{C}$ .
- $P_{qt} = 1500 \text{ psi}$  khi hệ có  $P = 2 \dots 5 \text{ MPa}$ ,  $T = 0 \dots -40^\circ\text{C}$ .
- $P_{qt} = 1000 \text{ psi}$  khi hệ có  $P = 2 \dots 5 \text{ MPa}$ ,  $T = -40 \dots -70^\circ\text{C}$ .

Trong tính toán quá trình tách etan, áp suất quy tụ trên đỉnh cột có thể lấy bằng 1000 psi, còn ở đáy cột bằng 800 psi.

Để tính toán điểm sương cho khí khô nhận được từ tháp tách etan làm việc ở áp suất 5 ... 6 MPa (chính là áp suất trên đường ống dẫn khí đi sử dụng), hằng số cân bằng pha được xác định ở áp suất quy tụ  $P_{qt} = 1500 \text{ psi}$ .

Trong sơ đồ công nghệ chế biến khí đồng hành bằng phương pháp hấp thụ nhiệt độ thấp, người ta sử dụng chất hấp thụ là hỗn hợp hydrocacbon phân đoạn benzin hoặc keroxen. Khi tính toán có thể chọn giá trị áp suất quy tụ như sau:

- Với quá trình hấp thụ sử dụng chất hấp thụ nhẹ có khối lượng phân tử 100, chọn  $P_{qt} = 2000 \text{ psi}$ . Khi sử dụng chất hấp thụ có khối lượng phân tử 140 ... 160, chọn  $P_{qt} = 4000 \text{ psi}$ . Trong thực tế người ta kiểm tra độ chính xác của  $P_{qt}$  đã chọn theo thành phần pha lỏng ở đĩa dưới cùng của tháp hấp thụ.

- Để tính điểm sương của khí nhận được từ đỉnh tháp hấp thụ, người ta tính hằng số cân bằng cũng ở áp suất quy tụ như khi xác định hằng số cân bằng trong tháp hấp thụ. Đối với quá trình tách etan thực hiện trong tháp hấp thụ bốc hơi, áp suất quy tụ trong phần hấp thụ được chọn như trong tháp hấp thụ; còn trong phần bốc hơi của tháp, thì khi sử dụng chất hấp thụ nhẹ chọn  $P_{qt} = 1000 \text{ psi}$ , khi sử dụng chất hấp thụ 140 ... 160 thì chọn  $P_{qt} = 2000 \text{ psi}$ .

- Với quá trình nhả hấp thụ thực hiện ở áp suất 0,4 ... 2,0 MPa, chọn giá trị  $P_{qt}$  không ảnh hưởng đến kết quả tính toán hằng số cân bằng. Hằng số cân bằng pha của các cấu tử nặng được xác định từ hằng số cân bằng pha đã biết của các cấu tử nhẹ bằng cách: Trên trục hoành là giá trị khối lượng phân tử

của hai hoặc ba cấu tử nhẹ đã có giá trị hằng số cân bằng pha  $K$ , còn trực tung là giá trị logarit  $K$  của các cấu tử đó, qua các điểm nhận được đường thẳng. Giá trị logarit  $K$  của cấu tử nặng được xác định tương ứng với khối lượng phân tử của nó.

Hằng số cân bằng pha của  $\text{CO}_2$  được xác định theo công thức:

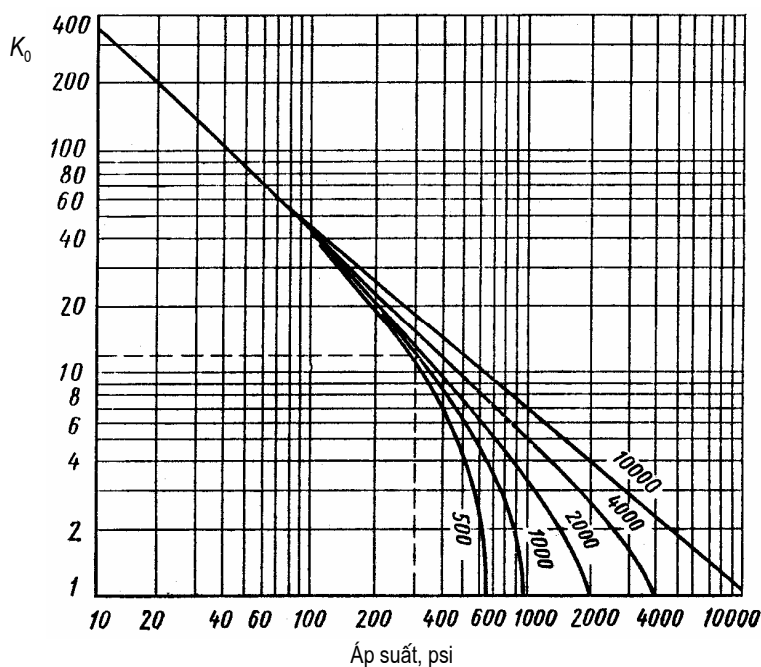
$$K_{\text{CO}_2} = \sqrt{K_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{C}_2\text{H}_6}}$$

### II.6.2. Xác định $K$ bằng phương pháp Neyrey

Neyrey đã đưa ra một phương pháp đơn giản và đủ chính xác để xác định hằng số cân bằng pha của các hydrocarbon parafin và olefin trong khoảng rộng nhiệt độ và áp suất.

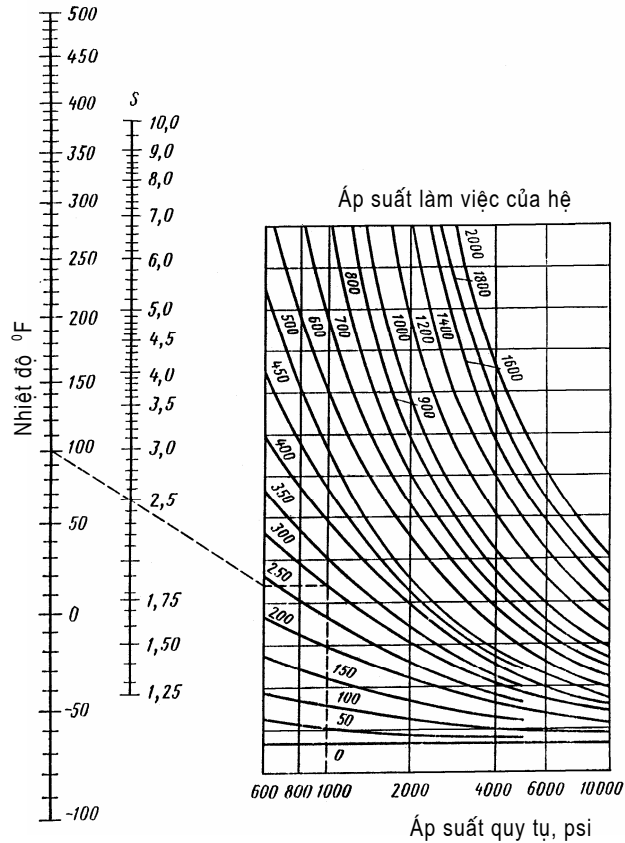
Cơ sở của phương pháp là sự phụ thuộc tuyến tính của logarit hằng số cân bằng pha ( $\lg K$ ) vào nhiệt độ sôi của cấu tử. Hằng số cân bằng pha  $K$  được xác định nhờ ba giản đồ.

Trên giản đồ thứ nhất (hình II.4), là các đường đẳng áp, tương ứng với các giá trị áp suất quy tụ khác nhau. Từ giản đồ đó xác định được giá trị hằng số  $K_0$  tương ứng với giá trị  $P$  và  $P_{qt}$ .



Hình II.4. Giản đồ để xác định hằng số  $K_0$

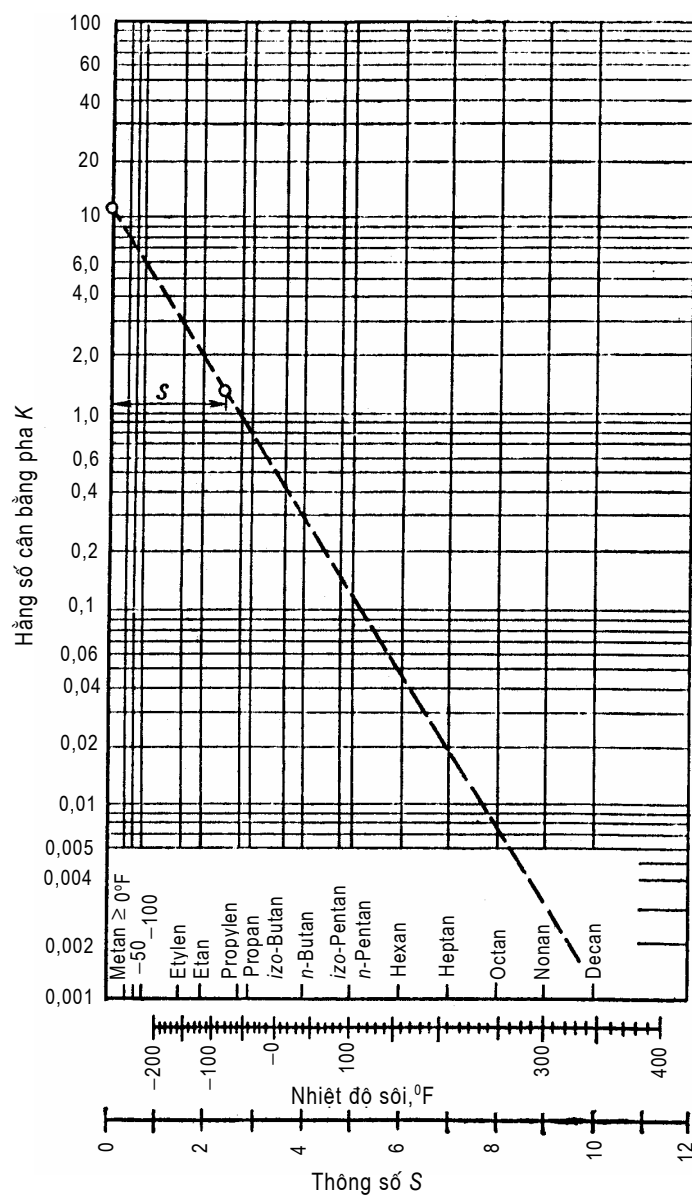
Trên giản đồ thứ hai (hình II.5) có hai thang giá trị nhiệt độ làm việc và giá trị thông số  $S$  song song với trục tung, còn trục hoành là giá trị áp suất quy tụ, trong giản đồ là các đường đẳng áp suất làm việc. Từ giản đồ này xác định giá trị thông số  $S$  là hàm của  $T$ ,  $P$  và  $P_{qt}$ . Trên trục hoành xác định giá trị  $P_{qt}$ , từ đó kẻ đường vuông góc, cắt đường đẳng áp tương ứng với áp suất của hệ. Từ giao điểm kẻ đường nằm ngang cho đến khi cắt trục tung. Từ giao điểm trên trục tung nối với điểm tương ứng với nhiệt độ làm việc của hệ trên thang nhiệt độ, giao điểm của đường kẻ này với thang  $S$  cho ta giá trị thông số  $S$  cần tìm.



Hình II.5. Giản đồ để xác định thông số  $S$

Theo giản đồ thứ ba (hình II.6) xác định giá trị hằng số cân bằng  $K$  như sau: Trên trục tung là giá trị  $K_0$  (xác định từ giản đồ thứ nhất trên hình II.4) và  $K_0/10$ , còn trên trục hoành là giá trị  $S$  (xác định từ giản đồ thứ hai) của hệ đã cho. Từ giản đồ xác định điểm có tọa độ  $(S, K_0/10)$ . Qua điểm đó và

điểm  $(0, K_0)$  trên trục tung kẻ đường thẳng. Từ các điểm trên các trục hoành (trục nhiệt độ sôi hoặc trục các cấu tử) tương ứng với nhiệt độ sôi hoặc tên của cấu tử đã cho, kẻ đường vuông góc cắt đường thẳng kẻ trên, giá trị của giao điểm chính là giá trị hằng số cân bằng pha của cấu tử tương ứng.



Hình II.6. Giản đồ xác định hằng số cân bằng pha

Sau khi xác định được  $K$  cũng kiểm tra giá trị  $P_{qt}$  đã chọn tương tự như trong phương pháp NGPA đã nói trên.

Tóm lại trình tự xác định hằng số cân bằng pha theo phương pháp Neyrey như sau:

- 1) Từ giản đồ hình II.4 xác định  $K_0$  tương ứng với  $P$  và  $P_{qt}$ .
- 2) Từ giản đồ hình II.5 xác định giá trị  $S$ .
- 3) Từ giản đồ hình II.6 xác định giá trị  $K$ .
- 4) Kiểm tra giá trị  $P_{qt}$  được chọn tương tự như phương pháp NGPA.

Bảng II.8 dưới đây so sánh độ chính xác của các phương pháp xác định hằng số cân bằng  $K$ .

**Bảng II.8. So sánh độ chính xác của các phương pháp xác định  $K$**

Phương pháp tính	Sai số trung bình
Myers và Lenoir	7,0
NGPA	8,5
Rzaca	9,3
Winn	10,0
Neyrey	7,8

### II.6.3. Ví dụ tính hằng số cân bằng

**Ví dụ II.1.** Tính hằng số cân bằng của hỗn hợp có thành phần cho trong bảng dưới đây ở  $P = 3,4$  MPa (hay 493,1 psi);  $T = -30^{\circ}\text{C}$  (hay  $-22^{\circ}\text{F}$ ).

a) Tính theo phương pháp NGPA

- 1) Chọn áp suất quy tụ  $P_{qt} = 1500$  psi.

2) Theo giản đồ NGPA, với áp suất quy tụ 1500 psi và các thông số của hệ, xác định được hằng số cân bằng pha đối với tất cả các cấu tử:  $K_{C_1} = 3,45$ ;  $K_{C_2} = 0,46$ ;  $K_{C_3} = 0,113$ ;  $K_{n-C_4} = 0,034$ ;  $K_{n-C_5} = 0,0095$ .

3) Xác định thành phần pha lỏng cân bằng theo phương trình (II.51):

Cấu tử	$C_i$
$\text{CH}_4$	0,8745
$\text{C}_2\text{H}_6$	0,0586
$\text{C}_3\text{H}_8$	0,0372
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0,0212
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0,0085
	1,0000

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{1 + e(K_i - 1)} = 1$$

Tính toán bằng phương pháp lập xác định giá trị của  $e$  khi biết phần mol của pha khí. Kết quả nhận được thành phần pha lỏng  $x_i$  (mol/mol) như sau:  $C_1$  là 0,2635;  $C_2$  là 0,1199;  $C_3$  là 0,2321;  $n-C_4$  là 0,2480;  $n-C_5$  là 0,1365 với  $e = 0,9467$ .

Pha lỏng vừa tính được chuyển thành hệ giả hai cấu tử. Cấu tử nhẹ là metan, còn cấu tử thứ hai là các cấu tử còn lại của hệ. Từ phương trình (II.52) và (II.53) tính nhiệt độ và áp suất tới hạn của cấu tử thứ hai đưa ra ở trên tính được  $T_{c_2}$  và  $P_{c_2}$ . Kết quả tính toán được xem ở bảng II.9 dưới đây.

**Bảng II.9. Kết quả tính toán**

Cấu tử	$x_i$	$M_i$	$x_i M_i$	$T_{c_i}$	$x_i M_i T_{c_i}$	$P_{c_i}$	$x_i M_i P_{c_i}$
CH <sub>4</sub>	0,2635	—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,1199	30	3,60	90,3	325,08	707	2545,2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,2321	44	10,21	106,6	2109,39	614,3	6272,0
$n-C_4H_{10}$	0,2480	58	14,39	306,0	4403,34	549,5	7878,53
$n-C_5H_{12}$	0,1365	72	9,83	386,0	3794,38	486,3	4780,33
	1,0000		38,03		10632,19		21476,06

Kết quả nhận được  $P_{qt} = 1500$  psi. Kết quả tính toán trùng với giá trị  $P_{qt}$  chọn ban đầu. Như vậy các hằng số cân bằng xác định được là đúng.

*b) Tính theo phương pháp Neyrey*

1) Theo giản đồ ( $K_0 - P$ ) chọn  $P_{qt} = 1500$  psi và  $P = 500$  psi xác định được  $K_0 = 7$ .

2) Theo giản đồ xác định thông số  $S$  với:  $P_{qt} = 1500$  psi,  $P = 500$  psi,  $T = -22^\circ\text{F}$ ,  $S = 1,7$ .

3) Từ giá trị  $K_0$  và  $S$  trên giản đồ ( $K - S$ ),  $T$  bằng phương pháp đã mô tả ở trên xây dựng đường thẳng, từ đó xác định hằng số cân bằng pha của các cấu tử  $K_{C_1} = 3,5$ ;  $K_{C_2} = 0,465$ ;  $K_{C_3} = 0,114$ ;  $K_{n-C_4} = 0,032$ ;  $K_{n-C_5} = 0,0080$ .

Kiểm tra giá trị  $P_{qt}$  đã chọn tương tự như trong phương pháp NGPA.



## II.7. ỨNG DỤNG CỦA HÀNG SỐ CÂN BẰNG PHA

Có 3 loại bài toán sử dụng hàng số cân bằng pha  $K$  để tính toán:

- Tính đường cong điểm bọt trên đường bao pha.
- Tính đường cong điểm sương trên đường bao pha.
- Tính các thành phần lỏng hơi tại các giá trị  $P$  và  $T$  bất kỳ bên trong đường bao pha.

### II.7.1. Xác định điểm bọt

Điểm bọt được định nghĩa là điều kiện mà tại đó hơi được ngưng tụ hoàn toàn thành lỏng, chỉ tồn tại duy nhất một bọt khí. Phần mol của pha lỏng chính là phần mol của hỗn hợp.

Điều kiện để hơi được ngưng tụ hoàn toàn:

$$\sum K_i x_i = \sum y_i = 1 \quad (\text{II.54})$$

Trình tự tính toán như sau:

- 1) Chọn nhiệt độ khi biết áp suất (hoặc chọn áp suất khi biết nhiệt độ).
- 2) Tìm các giá trị  $K_i$  ở  $P$  và  $T$  đã cho và đã chọn.
- 3) Nhân  $K_i$  tìm được ở bước 2 với  $x_i$  tương ứng (biểu thức II.54).
- 4) Nếu tổng các giá trị  $K_i x_i$  nhận được ở bước 3 bằng 1 có nghĩa là giá trị  $T$  (hoặc  $P$ ) đã chọn là đúng. Nếu không thì lặp lại từ bước 1 đến bước 3 cho đến khi  $\sum K_i x_i = 1$  thì kết thúc.

#### Ví dụ II.2.

Xác định điểm bọt của hỗn hợp có thành phần cho trong bảng ở 4 MPa (580 psi). Coi phân đoạn  $C_{7+}$  có tính chất tương tự  $C_8$ .

Tính lặp với các giá trị  $T$  được chọn sao cho  $\sum K_i x_i = 1$  (hoặc 100). Trong bài ví dụ này nhiệt độ đúng là  $T = -14^\circ\text{C}$  ( $7^\circ\text{F}$ ). Kết quả tính toán với giá trị  $T$  đúng cho trong bảng.

Cấu tử	$x_i$	$K_i$	$K_i x_i$
$\text{CO}_2$	1,25	1,50	1,880
$\text{H}_2\text{S}$	0,50	0,41	0,210
$\text{C}_1$	21,36	3,48	74,330
$\text{C}_2$	36,78	0,58	21,330
$\text{C}_3$	10,21	0,16	1,630
$i\text{-C}_4$	6,38	0,063	0,400
$n\text{-C}_4$	9,84	0,043	0,420
$i\text{-C}_5$	2,63	0,017	0,040
$n\text{-C}_5$	4,01	0,012	0,048
$\text{C}_6$	3,90	0,0036	0,014
$\text{C}_{7+}$	3,14	0,00033	0,001
			100,30

### II.7.2. Xác định điểm sương

Điểm sương được định nghĩa là toàn bộ hệ ở trạng thái hơi và chỉ tồn tại duy nhất một giọt lỏng rất nhỏ. Trong trường hợp này thành phần của hỗn hợp bằng thành phần pha hơi  $y_i$ . Như vậy điều kiện để hệ hoàn toàn ở trạng thái hơi:

$$\sum y_i / K_i = \sum x_i = 1 \quad (\text{II.55})$$

#### Ví dụ II.3.

Xác định điểm sương của hỗn hợp có thành phần cho trong bảng ở 4 MPa (580 psi). Coi phân đoạn  $C_{7+}$  có tính chất tương tự  $C_8$ .

Tính lặp với các giá trị  $T$  được chọn sao cho  $\sum y_i / K_i = 1$  (hoặc 100). Trong bài ví dụ này nhiệt độ đúng là  $T = 153^\circ\text{C}$  ( $307,4^\circ\text{F}$ ). Kết quả tính toán với giá trị  $T$  đúng cho trong bảng.

Cấu tử	$y_i$	$K_i$	$y_i / K_i = x_i$
CO <sub>2</sub>	1,25	4,83	0,26
H <sub>2</sub> S	0,50	2,38	0,21
C <sub>1</sub>	21,36	6,36	3,36
C <sub>2</sub>	36,78	2,84	12,95
C <sub>3</sub>	10,21	1,57	6,50
<i>i</i> -C <sub>4</sub>	6,38	1,02	6,25
<i>n</i> -C <sub>4</sub>	9,84	0,86	11,44
<i>i</i> -C <sub>5</sub>	2,63	0,55	4,78
<i>n</i> -C <sub>5</sub>	4,01	0,49	8,18
C <sub>6</sub>	3,90	0,28	13,93
C <sub>7+</sub>	3,14	0,097	32,37
			100,23

Hỗn hợp đưa ra trong hai ví dụ trên là khí béo. Phần trăm mol của metan thấp. Chú ý rằng trong cột  $K_i x_i$  đối với metan có giá trị lớn nhất. Nếu phần mol metan lớn hơn sẽ có ảnh hưởng rất đáng kể đến kết quả nhận được.

Với ví dụ xác định điểm sương, giá trị trong cột  $y_i / K_i$  của  $C_{7+}$  có giá trị lớn nhất. Tính toán điểm sương vốn đã kém chính xác hơn so với tính toán điểm bọt, trên thực tế đối với khí gây, chứa rất ít các cấu tử nặng, sai số của phép tính càng lớn.

### II.7.3. Tính thành phần lỏng hơi bên trong đường bao pha

Mục đích của phép tính này để xác định thành phần pha lỏng và pha hơi ở trạng thái cân bằng trong hệ hai pha, cân bằng vật liệu toàn hệ:

$$F = V + L \quad (\text{II.56})$$

Cân bằng vật liệu với từng cấu tử:

$$FC_i = Vy_i + Lx_i \quad (\text{II.57})$$

trong đó:  $F$  là số mol nguyên liệu vào tháp tách;

$V$  là số mol pha khí nhận được từ  $F$  mol nguyên liệu;  
 $L$  là số mol pha lỏng nhận được từ  $F$  mol nguyên liệu;  
 $C_i$  là phần mol cấu tử  $i$  trong dòng nguyên liệu;  
 $y_i$  là phần mol cấu tử  $i$  trong dòng khí  $V$ ;  
 $x_i$  là phần mol cấu tử  $i$  trong dòng lỏng  $L$ ;

Giả sử  $F = 1$ , ta có  $C_i = y_i V + x_i L$

Đồng thời, theo định nghĩa hằng số cân bằng pha có  $y_i = Kx_i$ , từ đó ta có:

$$x_i = \frac{C_i}{L + V K_i} \quad ; \quad y_i = \frac{C_i}{V + (L/K_i)} \quad (\text{II.58})$$

Tổng phần mol của tất cả các cấu tử phải bằng 1, do đó:

$$\sum x_i = \sum \frac{C_i}{L + V K_i} = 1 \quad ; \quad \sum y_i = \sum \frac{C_i}{V + (L/K_i)} = 1 \quad (\text{II.59})$$

Bằng phương pháp lập, chọn các giá trị  $L$  hoặc  $V$  sao cho các biểu thức trên là đúng.

Mặt khác, có thể viết  $\sum y_i - \sum x_i = 0$

$$\sum y_i - \sum x_i = \sum \frac{C_i(K_i - 1)}{V(K_i - 1) + 1} = 0 \quad (\text{II.60})$$

Biểu thức (II.60) là biểu thức tổng quát nhất thường được sử dụng trong lập trình tính toán trên máy vi tính.

Trình tự tính toán như sau:

- 1) Tìm  $K$  ở giá trị áp suất và nhiệt độ của hệ hai pha (điều kiện của tách).
- 2) Chọn  $V$  hoặc  $L$ .
- 3) Tính các biểu thức (II.59) hoặc (II.60).
- 4) Nếu biểu thức thỏa mãn, thì phép tính hoàn thành.  
Nếu chưa đúng thì lập lại từ bước 2 đến bước 4.
- 5) Tính thành phần phần mol trong pha lỏng  $x_i$  và trong pha hơi  $y_i$ .
- 6) Tính số mol của cấu tử  $i$  (được ký hiệu là  $Y_i$ ) trong  $V$  mol pha hơi.  
Tính số mol của cấu tử  $i$  (được ký hiệu là  $X_i$ ) trong  $L$  mol pha lỏng.

**Ví dụ II.4.**

Tính thành phần và lượng mol pha lỏng, pha hơi của tháp tách ở 4 MPa (580 psi) và 100°C (212°F). Thành phần nguyên liệu  $C_i$  cho theo phần trăm mol, nghĩa là  $\sum C_i = 100$ .

Trước hết xác định  $K_i$  của các cấu tử trong hệ. Các giá trị nhận được điền vào cột  $K_i$  (cột thứ 3 trong bảng)

Trong bước 2, chọn  $V$  (hoặc  $L$ ). Tính các số hạng trong các biểu thức (II.59) hoặc (II.60). Phép tính lặp được thực hiện cho đến khi các biểu thức (II.59) hoặc (II.60) được thoả mãn. Trong ví dụ này, giá trị đúng của  $V = 0,770$ . Kết quả tính được ghi trong bảng II.10.

**Bảng II.10. Kết quả tính toán của ví dụ II.4.**

Cấu tử	$C_i$	$K_i$	$y_i - x_i$	$x_i$	$y_i$	$X_i$	$Y_i$
CO <sub>2</sub>	1,25	4,050	1,139	0,373	1,512	0,086	1,164
H <sub>2</sub> S	0,50	1,740	0,236	0,319	0,554	0,073	0,427
C <sub>1</sub>	21,36	5,950	21,974	4,439	26,413	1,021	20,338
C <sub>2</sub>	36,78	2,160	22,535	19,427	41,962	4,468	32,311
C <sub>3</sub>	10,21	1,030	0,299	9,979	10,279	2,295	7,915
<i>i</i> -C <sub>4</sub>	6,38	0,600	-3,688	9,220	5,532	2,282	4,260
<i>n</i> -C <sub>4</sub>	9,84	0,490	-8,264	16,203	7,940	3,727	6,114
<i>i</i> -C <sub>5</sub>	2,63	0,280	-4,250	5,903	1,653	1,358	1,273
<i>n</i> -C <sub>5</sub>	4,01	0,240	-7,348	9,668	2,320	2,224	1,786
C <sub>6</sub>	3,90	0,120	-10,646	12,098	1,452	2,783	1,118
C <sub>7+</sub>	3,14	0,031	-11,987	12,370	0,383	2,845	0,295
	100,00		0,000	100,000	100,000	23,000	77,000

Cân bằng vật liệu của tháp tách:

$$F = V + L = \sum Y_i + L = \sum X_i$$

trong đó:

$$Y_i = y_i V ;$$

$$X_i = x_i L .$$