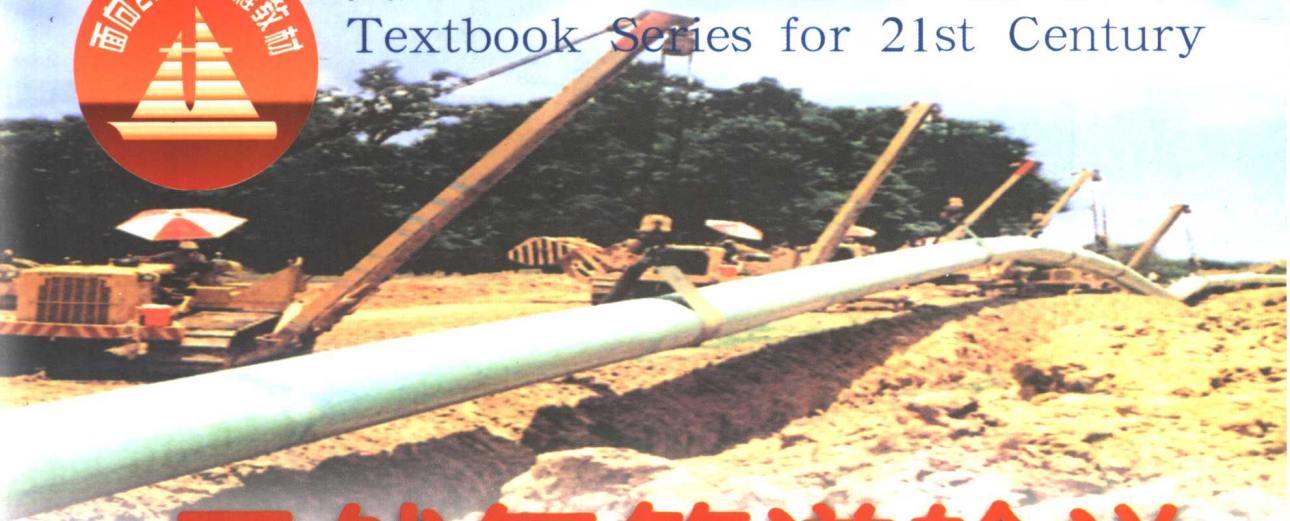


面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century



天然气管道输送

李长俊 主编

石油工业出版社



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

天然气管道输送

李长俊 主编
汪玉春 陈祖泽
梁光川 黄泽俊 参编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书是为油气储运工程专业编写的专业课教材，主要内容包括：天然气物理化学性质；输气管道水力、热力计算；输气管道系统设计及工况分析；输气管道系统仿真；输气站；输气管道的自动监控和运营管理；配气与储气。本书力求反映国内外天然气管道输送工艺发展情况，并着重突出基本原理及工程实际应用。本书可供油气储运工程专业的学生学习使用，也可供从事气体管道输送工作的科研、教学、设计和技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

天然气管道输送/李长俊主编.

北京:石油工业出版社,2000.11

ISBN 7-5021-3163-9

I. 天…

II. 李…

III. 天然气-管道运输

IV. TE832

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 75220 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

北京密云红光印刷厂排版

北京华正印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×960 毫米 16 开本 20 印张 370 千字 印 1001-3000

2000 年 11 月北京第 1 版 2003 年 8 月北京第 2 次印刷

ISBN 7-5021-3163-9/TE·2403

定价: 32.00 元

前 言

我国是世界上天然气开采和利用最早的国家之一。当前，天然气的开发和利用又迎来了前所未有的大好时机。管道作为天然气开发和利用的纽带起着十分重要的作用。“天然气管道输送”是油气储运工程专业的主干课程，该课程的教材最早是由浙江大学陈祖泽教授于 1985 年编写的，并一直使用至今。十多年来，我国的管道事业有了很大发展，教学内容也几经改革。特别是 21 世纪科学技术发展和社会主义市场经济体制的建立对教育工作者提出了严峻的挑战。为了适应石油工业教育发展形势的需要，编者在原教材和多次讲义的基础上，编写了这本教材。

在本书的编写过程中，力求反映近年来国内外管道输送领域内的新技术、新工艺；既考虑本教材的完整性和独立性，又尽量避免同本专业其它教材内容的重复。其主要特点是，强调计算机技术在管道输送工艺上的应用，对以往用图解法或其它近似方法求解的某些问题，提供了电算方法；略去了气体流动基本方程的推导，避免了同流体力学内容的重复；加强了管道设计和管理的有关方法；补充了管道仿真技术和监控与运营管理的现代方法。

本书主要内容包括：天然气物理化学性质；输气管道水力、热力计算；输气管道系统设计及工况分析；输气管道系统仿真；输气站；输气管道的自动监控和运营管理；配气与储气。

本书由西南石油学院储运教研室组织编写，第一、三、五、六章及第四章三、四节和附录由李长俊同志编写；第二章、第四章一、二、五、六、七节由汪玉春、陈祖泽编写；第八章由梁光川编写；第七章由黄泽俊编写，项鸣春参加了部分工作。全书由李长俊主编。

本书承蒙西南石油学院曾自强教授及四川石油设计院教授级高工章申远同志和高级工程师、副院长宋德奇同志主审。在教材的编写过程中还得到了姚安林教授、刘廷平副教授、郑悦明副教授的帮助，西南石油学院教材建设委员会、给予了大力支持，谨此致以谢忱！

由于编者水平有限，而且对教学如何适应 21 世纪形势发展要求也处于探索阶段，书中难免存在一些缺点乃至错误，恳望读者批评指正。

编 者

2000 年 5 月

目 录

第一章 天然气管道输送基础	(1)
第一节 天然气的组成.....	(1)
第二节 天然气的平均参数.....	(1)
第三节 天然气的 <i>PVT</i> 关系	(6)
第四节 天然气的焓	(17)
第五节 天然气的熵	(21)
第六节 天然气的比热容	(23)
第七节 焦耳 - 汤姆逊系数	(26)
第八节 天然气的燃烧热值	(28)
第九节 天然气的爆炸极限	(29)
第十节 天然气的粘度	(29)
第十一节 天然气的导热系数	(33)
第十二节 天然气饱和含水量和露点	(37)
第十三节 管输天然气气质要求	(42)
第十四节 气体在管道中流动的基本方程	(44)
习 题	(45)
第二章 输气管道的水力计算	(47)
第一节 平坦地区输气管道的基本公式	(47)
第二节 地形起伏地区输气管道的基本公式	(50)
第三节 水力摩阻系数与常用输气公式	(56)
第四节 输气管道压力分布与平均压力	(62)
第五节 主要工艺参数的特点	(65)
第六节 复杂输气管道的计算	(67)
习 题	(85)
第三章 输气管道热力计算	(86)
第一节 输气管道的温度变化规律	(86)
第二节 输气管道的平均温度	(89)
第三节 总传热系数	(89)
第四节 天然气水合物及生成条件预测	(94)
第五节 天然气水合物的防止措施	(104)

习 题	(106)
第四章 输气干线系统的设计与工况分析	(108)
第一节 压缩机站基本方程	(108)
第二节 压缩机站与输气管道的联合工作	(114)
第三节 压缩机站停运对输气管道工况的影响	(117)
第四节 分气或集气对工况的影响	(119)
第五节 输气管道末段储气	(122)
第六节 输气管道沿线的压气站布置	(126)
第七节 输气管道技术经济计算	(130)
习 题	(145)
第五章 输气管道系统仿真	(146)
第一节 等温输气管道稳态仿真	(146)
第二节 一般输气管道稳态仿真	(153)
第三节 等温输气管道动态仿真	(161)
第四节 一般输气管道动态仿真	(176)
习 题	(181)
第六章 输气站	(183)
第一节 输气站布置	(183)
第二节 输气站工艺流程	(185)
第三节 除尘设备	(189)
第四节 阀门	(192)
第五节 天然气流量计算	(199)
第六节 压缩机及驱动设备	(203)
第七节 清管设备	(210)
习 题	(216)
第七章 天然气管道的自动监控和运营管理	(218)
第一节 天然气管道的自动调节系统	(218)
第二节 天然气管道的自动计量系统	(221)
第三节 天然气管道工艺运行参数的自动监测	(221)
第四节 天然气管道输气设备的自动监控	(224)
第五节 天然气管道 SCADA 系统的配置和工作原理	(234)
第六节 自动化输气管道的运营管理	(243)
习 题	(249)
第八章 配气与储气	(251)
第一节 配气系统的组成	(251)

第二节 配气站	(252)
第三节 配气管网	(255)
第四节 配气管网的水力计算	(258)
第五节 气体的储存	(273)
习 题	(282)
参考文献	(283)
附录一 清管器发送逻辑程序	(285)
附录二 GB9711 - 88 标准钢管部分规格	(288)
附录三 API - 5L 标准钢管部分规格	(292)

第一章 天然气管道输送基础

第一节 天然气的组成

天然气是由多种可燃和不可燃的气体组成的混合气体。以低分子饱和烃类气体为主，并含有少量非烃类气体。在烃类气体中，甲烷（ CH_4 ）占绝大部分，乙烷（ C_2H_6 ）、丙烷（ C_3H_8 ）、丁烷（ C_4H_{10} ）和戊烷（ C_5H_{12} ）含量不多，庚烷以上（ C_7^+ ）烷烃含量极少。另外，所含的少量非烃类气体一般有二氧化碳（ CO_2 ）、一氧化碳（ CO ）、氮（ N_2 ）、氢（ H_2 ）、硫化氢（ H_2S ）和水汽（ H_2O ）以及微量的惰性气体氦（ He ）、氩（ Ar ）等。我国某些气田的天然气和油田伴生气的组成分别见表 1-1 和表 1-2。

天然气中单一气体的特性是计算其混合气体特性的基础数据。气体的特性与气体所处的状态有关。目前，气体的标准状态有三种。

1) 1954 年第十届国际计量大会（CGPM）协议的标准状态：温度 273.15K（0℃），压力 101.325kPa。世界各国科技领域广泛采用这一标准状态。

2) 国际标准化组织（ISO）和美国国家标准（ANSI）：温度 288.15K（15℃），压力 101.325kPa，是计量气体体积流量的标准。

3) 我国《天然气流量的标准孔板计量方法》（SYL04）：温度 293.15K（20℃），压力 101.325kPa，是计量气体体积流量的标准。

在温度为 273.15K，压力为 101.325kPa 状态下，单一气体的主要性质见表 1-3 所示。

第二节 天然气的平均参数

天然气是由互不发生化学反应的多种单一组分气体混合而成。它的平均参数可由单一组分气体的性质按混合法则求得。

一、天然气分子量

标准状态下，1kmol 天然气的质量定义为天然气的平均分子量，简称分子量。

$$M = \sum y_i M_i \quad (1-1)$$

表 1-1 我国某些气田天然气的组成

气田名称	产层	天然气组成, % (体积)												
		甲烷	乙烷	丙烷	正丁烷	异丁烷	正戊烷	异戊烷	己烷及以上	二氧化碳	硫化氢	氢	氮	氧
四川盆地	威远	86.80	0.11	0						4.466	1.091		7.26	0.236
	卧龙河	92.44	1.01	0.56	0.36	0.22				0.27	4.48	0.09	0.10	
		97.89	0.40	0.05					0.89	0.12	0.002	0.60	0.049	
	相国寺	97.07	0.81	0.08						0.20	0.001	0.001	1.74	0.096
五百梯	97.38	0.50	0.06						0.991	0.178			0.891	
中坝	须二雷三	90.97	5.62	1.66	0.36	0.37	0.096	0.131	0.128	0.41	0	0.008	0.23	0.017
		84.01	1.68	0.50	0.181	0.124	0.086	0.077		4.42	6.86	0.03	1.82	0.059
磨溪	雷一	95.22	0.19	1.30						0.13	1.61	0.003	1.53	0.003
陕甘宁盆地中部气田	马五	95.942	0.324	0.045	0.002	0.002				3.037	0.319	0.011	0.291	0.028

表 1-2 我国某些油田气的组成

油田名称	天然气组分, 体积百分数											
	甲烷	乙烷	丙烷	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷	己烷	二氧化碳	硫化氢	氮	其它
大庆油田	79.75	1.9	7.6	5.62	0.90							5.13
	91.3	1.96	1.34							0.2		0.38
胜利油田	86.6	4.2	3.5	0.7	1.9	0.6	0.5	0.3	0.6		1.10	
	90.7	2.6	2.8	0.6	0.1	0.5	0.5	0.2	1.3		0.7	1.1
大港油田	97.7	0.1	0.5	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1				
	76.29	11.0	6.0	4.0					1.36		0.71	0.64
台湾铁砧山	88.14	5.97	1.95	0.43	0.36	0.15	0.09	0.14	2.26			0.51

表 1-3 单一气体在标准状态下的主要特性值

名称	分子式	分子量 M	摩尔 容积 V_M $m^3/kmol$	气体 常数 R , $(J/kg \cdot K)$	密度 ρ kg/m^3	临界 温度 T_c, K	临界压力 P_c, MPa	临界密度 ρ_c , $kmol/m^3$	爆炸极限 (体积%)		动力 粘度 $\mu \times 10^6$ $Pa \cdot s$	运动 粘度 $\gamma \times 10^6$, m^2/s	沸点 $^{\circ}C$	质量定压 热容 $C_p, kJ/$ $(m^3 \cdot K)$	绝热 指数 k	导热系数 λ , $W/(m^2 \cdot K)$	偏心 因子
									下限 L_1	上限 L_h							
甲烷	CH_4	16.043	22.362	518.75	0.7174	190.58	4.544	10.050	5.0	15.0	10.60	14.50	-161.49	1.545	1.309	0.03024	0.0126
乙烷	C_2H_6	30.070	22.187	276.64	1.3553	305.42	4.816	6.756	2.9	13.0	8.77	6.41	-88.60	2.244	1.198	0.01861	0.0978
乙烯	C_2H_4	28.054	22.257	296.56	1.2605	282.36	4.966	8.065	2.7	34.0	9.50	7.46	-103.68	1.888	1.258	0.0164	0.101
丙烷	C_3H_8	44.097	21.936	188.65	2.0102	369.82	4.194	4.999	2.1	9.5	7.65	3.81	-42.05	2.960	1.161	0.01512	0.1541
丙烯	C_3H_6	42.081	21.990	197.77	1.9136	364.75	4.550	5.525	2.0	11.7	7.80	3.99	-47.72	2.675	1.170	-	0.150
正丁烷	$n-C_4H_{10}$	58.124	21.504	143.13	2.7030	425.18	3.747	3.921	1.5	8.5	6.97	2.53	-0.50	3.710	1.144	0.01349	0.2015
异丁烷	$i-C_4H_{10}$	58.124	21.598	143.13	2.6912	408.14	3.600	3.801	1.8	8.5	6.68	2.48	-11.72	-	1.144	-	0.184
正戊烷	$n-C_5H_{12}$	72.151	20.891	115.27	3.4537	469.65	3.325	3.215	1.4	8.3	6.48	1.85	36.06	-	1.121	-	0.2524
异戊烷	$i-C_5H_{12}$	72.151	21.056	115.27	3.426	460.39	3.381	3.247	1.4	8.3	6.64	1.94	-	-	-	-	0.2286
氢	H_2	2.016	22.427	412.67	0.0898	33.25	1.280	15.385	4.0	75.9	8.52	93.0	-252.75	1.298	1.407	0.2163	-0.219
一氧化碳	CO	28.010	22.398	297.14	1.2501	132.95	3.453	10.749	12.5	74.2	16.90	13.30	-191.48	1.302	1.403	0.0230	0.0442
氧	O_2	31.999	22.392	259.97	1.4289	154.33	4.971	13.624	-	-	19.80	13.60	-182.98	1.315	1.400	0.0250	0.0200
氮	N_2	28.013	22.403	296.95	1.2507	125.97	3.349	11.099	-	-	17.00	13.30	-195.78	1.302	1.402	0.02489	0.0372
二氧化碳	CO_2	44.010	22.260	189.04	1.9768	304.25	7.290	10.638	-	-	14.30	7.09	-78.20 (升华)	1.620	1.304	0.01372	0.2667
硫化氢	H_2S	34.076	22.180	244.17	1.5392	373.55	8.890	10.526	4.3	45.5	11.90	7.63	-60.20	1.557	1.320	0.01314	0.0920
空气		28.966	22.400	287.24	1.2931	132.40	3.725	-	-	-	17.50	13.40	-192.00	1.306	1.401	0.02489	-
水蒸气	H_2O	18.015	21.629	461.76	0.833	647.00	21.830	17.857	-	-	8.60	10.12	-	1.491	1.335	0.01617	0.3434

式中 M ——气体的平均分子量, kg/kmol;
 y_i ——气体第 i 组分的摩尔分数;
 M_i ——气体第 i 组分的分子量, kg/kmol。

二、天然气的密度

1. 天然气的平均密度

混合气体密度指单位体积混合气体的质量。按下面公式计算:
 0℃标准状态

$$\rho = \frac{1}{22.414} \sum y_i M_i \quad (1-2)$$

20℃标准状态

$$\rho = \frac{1}{24.055} \sum y_i M_i \quad (1-3)$$

任意温度与压力下

$$\rho = \frac{\sum y_i M_i}{\sum y_i V_i} \quad (1-4)$$

式中 ρ ——混合气体的密度, kg/m³;
 ρ_i ——任意温度、压力下 i 组分的密度, kg/m³;
 y_i —— i 组分的摩尔分数 (对理想气体, 其体积分数与摩尔分数相等);
 M_i —— i 组分的分子量, kg/kmol;
 V_i —— i 组分摩尔容积, m³/kmol。

2. 天然气相对密度

在标准状态下, 气体的密度与干空气的密度之比称为相对密度。
 对单组分气体

$$\Delta = \frac{\rho}{\rho_a} \quad (1-5)$$

式中 Δ ——气体相对密度;
 ρ ——气体密度, kg/m³;
 ρ_a ——空气密度, kg/m³, 在 $P_0 = 101.325\text{kPa}$, $T_0 = 273.15\text{K}$ 时, $\rho_a = 1.293\text{kg/m}^3$; 在 $P_0 = 101.325\text{kPa}$, $T_0 = 293.15\text{K}$ 时, $\rho_a = 1.206\text{kg/m}^3$ 。

对混合气体

$$\Delta = \sum y_i \Delta_i \quad (1-6)$$

式中 Δ ——混合气体的相对密度;

y_i —— i 组分的体积分数；

Δ_i —— i 组分气体相对密度。

三、天然气虚拟临界参数和对比参数

1. 天然气虚拟临界参数

当计算天然气的某些物性参数时，常常要用到虚拟临界常数（临界压力、临界温度、临界密度）。任何气体在温度低于某一数值时都可以等温压缩成液体，但当高于该温度时，无论压力增加到多大，都不能使气体液化。可以使气体压缩成液态的这个极限温度称为该气体的临界温度。当温度等于临界温度时，使气体压缩成液体所需压力称为临界压力，此时状态称为临界状态。气体临界状态下的温度、压力、密度分别称为临界温度、临界压力、临界密度。混合气体的虚拟临界温度、虚拟临界压力和虚拟临界密度可按混合气体中各组分的摩尔分数以及临界温度、临界压力和临界密度求得，按下式计算。

$$T_c = \sum_i y_i T_{ci} \quad (1-7)$$

$$P_c = \sum_i y_i P_{ci} \quad (1-8)$$

$$\rho_c = \sum_i y_i \rho_{ci} \quad (1-9)$$

式中 T_c ——混合气体虚拟临界温度，K；

P_c ——混合气体虚拟临界压力（绝），Pa；

ρ_c ——混合气体虚拟临界密度， kg/m^3 ；

T_{ci} —— i 组分的临界温度，K；

P_{ci} —— i 组分的临界压力（绝），Pa；

ρ_{ci} —— i 组分的临界密度， kg/m^3 ；

y_i —— i 组分的摩尔分数。

2. 天然气对比参数

天然气的压力、温度、密度与其临界压力、临界温度和临界密度之比称为天然气对比压力、对比温度和对比密度。

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (1-10)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (1-11)$$

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} \quad (1-12)$$

式中 P_r ——气体对比压力；

T_r ——气体对比温度；

ρ_r ——气体对比密度。

第三节 天然气的 PVT 关系

一、实际气体状态方程

可压缩气体的压力 P 、密度 ρ (或摩尔体积 V) 和温度 T 之间的关系式是十分重要的。表达这种关系的方程叫做状态方程。对于 1kmol 的理想气体，状态方程由下面的简要关系式表示

$$\frac{P}{\rho} = RT \quad (1-13)$$

或 $PV = RT \quad (1-14)$

式中 R ——气体常数，8.314kJ/(kmol·K)。

尽管这个方程在本质上是一个经验公式，但是通过某些假设，它可以根据简单动力论从理论上推导出来。其假设主要有两点：分子是质点，分子间没有相互作用力。这两个假设对于压力为零的气体是合理的。但是，当压力升高或密度增大时，气体分子本身占据的体积大得越来越重要，而分子间的相互作用力也变得越来越明显。为了考虑这些效应，范得瓦尔在 1873 年提出另一个状态方程，即范得瓦尔状态方程。尽管该方程能够描述实际气体的一般特性，但只是定性的。在范得瓦尔方程提出之后，为了考虑实际气体的性质，又提出了大量的状态方程。一些是基于理论的论证，另一些则完全是经验方程。下面介绍描述天然气方面的一些方程。

1. RK 状态方程

RK (Redlich - Kwong) 方程是 1949 年提出的二参数状态方程，基本形式如下

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (1-15)$$

式中 a 和 b 是常数，对单组分气体，应用临界点的热力学稳定判据 $(dP/dV)_T = 0$ ， $(d^2P/dV^2)_T = 0$ ，与式 (1-15) 结合，可得到它们与临界温度 T_c 和临界压力 P_c 的关系。

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (1-16)$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c} \quad (1-17)$$

式中 $\Omega_a = 0.42748$ ； $\Omega_b = 0.086640$ 。

为了更准确地确定 Ω_a 和 Ω_b , 可通过各组分饱和蒸气的 PVT 数据求得。表 1-4 列出了各组分的 Ω_a 和 Ω_b 值。

表 1-4 RK 方程中的无因次常数 Ω_a 和 Ω_b (对饱和蒸气)

组 分	Ω_a	Ω_b	组 分	Ω_a	Ω_b
甲 烷	0.4278	0.0867	正庚烷	0.4680	0.0952
乙 烷	0.4340	0.0880	正辛烷	0.4760	0.0908
丙 烷	0.4380	0.0889	环己烷	0.4440	0.0903
丙 烯	0.4370	0.0889	乙 烯	0.4323	0.0876
异丁烷	0.4420	0.0898	乙 炔	0.4420	0.0906
正丁烷	0.4450	0.0906	苯	0.4450	0.0904
异戊烷	0.4450	0.0906	二氧化碳	0.4470	0.0911
正戊烷	0.4510	0.0919	氮	0.4290	0.0870
正己烷	0.4590	0.0935	硫化氢	0.4340	0.0882

对于混合气体, 式 (1-15) 中混合物的常数 a , b 可由纯组分的摩尔分数 y_i 和相应常数 a_i 和 b_i 按以下混合规则求得

$$a = \left(\sum y_i a_i^{0.5} \right)^2 \quad (1-18)$$

$$b = \sum y_i b_i \quad (1-19)$$

2. SRK 方程

SRK 方程是 Soave 在改进 Redlich - Kwong 状态方程基础上, 于 1972 年提出的一种状态方程, 其形式为

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (1-20)$$

对单组分 a 和 b 按下面公式计算

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (1-21)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-22)$$

式 (1-21) 中 α 与气体相对温度 T_r 和偏心因子 ω 有关, 按下式计算

$$\alpha^{0.5} = 1 + (1 - T_r^{0.5})(0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) \quad (1-23)$$

后来对它进行了修正, 变为

$$\alpha^{0.5} = 1 + (1 - T_r^{0.5})(0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2) \quad (1-24)$$

对氢

$$\alpha^{0.5} = 1.096 \exp(-0.15114 T_r) \quad (1-25)$$

对于混合物,除了考虑各组分 i 的常数 a_i 和摩尔分数 y_i 外,为了改进对非烃-烃体系的预测, Soave 模型在参数 a 的混合规则中引入经验校正因子 K_{ij} 。

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (1-26)$$

K_{ij} 的数值需由混合物中对二元系的气液平衡数据确定。对于烃-烃系统, $K_{ij} = 0$ 。对于若干非烃气体和烃间的 K_{ij} ($K_{ji} = K_{ij}$) 数据见表 1-5。混合物常数 b 的确定同式 (1-19)。

3. PR 状态方程

SRK 方程在预测液体密度时欠准确。对烃类组分 (甲烷除外), 预测的液相密度普遍较实验数据小。为进一步提高对热力学性质和气液平衡数据预测的准确性, Peng 和 Robinson 在 Soave 模型的基础上又于 1976 年作了些改进, 提出以下 PR 状态方程。

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (1-27)$$

对单组分

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (1-28)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-29)$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + (1 - T_r^{0.5}) (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \quad (1-30)$$

对混合物, PR 方程的结合规则类似于 SRK 方程的处理方法, 其二元相互作用参数 K_{ij} 见表 1-5。

4. BWRS 状态方程

上面介绍的状态方程对于高压低温条件下不能完全适合。为了扩大应用范围及提高在高压、低温下的精确度, Benedict - Webb - Rubin 于 1940 年提出了能适应气液的 8 参数 BWR 状态方程。较之上面所述状态方程, 这一方程在预测轻烃及其混合物的热力学和容积数据具有很高的准确性。但对非烃气体含量较多的混合物, 较重的烃组分以及较低的温度 ($T_r < 0.6$) 适应性较差。因此 Starling 和 Han 在关联大量实验数据的基础上对 BWR 方程进行了修正, 于 1970 年提出了 BWRS 方程。

表 1-5 SRK 和 PR 模型中所用的 K_{ij} 值

	二氧化碳		硫化氢		氮		一氧化碳	
	SRK	PR	SRK	PR	SRK	PR	SRK	PR
甲烷	0.093	0.092			0.028	0.031	0.032	0.030
乙烯	0.053	0.055	0.085	0.083	0.080	0.086		
乙烷	0.136	0.132			0.041	0.052	-0.028	-0.023
丙烯	0.094	0.093			0.090	0.090		
丙烷	0.129	0.124	0.088	0.088	0.076	0.085	0.016	0.026
异丁烷	0.128	0.120	0.051	0.047	0.094	0.103		
正丁烷	0.143	0.133			0.070	0.080		
异戊烷	0.131	0.122			0.087	0.092		
正戊烷	0.131	0.122	0.069	0.063	0.088	0.100		
正己烷	0.118	0.110			0.150	0.150		
正庚烷	0.110	0.100			0.142	0.144		
正癸烷	0.130	0.114						
二氧化碳			0.099	0.097	-0.032	-0.017		
环己烷	0.129	0.105						
苯	0.077	0.077			0.153	0.164		
甲苯	0.113	0.106						

$$P = \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \quad (1-31)$$

式中 P ——系统压力, kPa;

T ——系统温度, K;

ρ ——气相或液相的密度, kmol/m³;

R ——气体常数, $R = 8.3143 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ 。

A_0 、 B_0 、 C_0 、 D_0 、 E_0 、 γ 、 a 、 b 、 c 、 d 、 α 为状态方程的 11 个参数。对于纯组分 i 的这 11 个参数和临界参数 T_{ci} 、 ρ_{ci} 及偏心因子 ω_i 关联如下

$$\rho_{ci} B_{0i} = A_1 + B_1 \omega_i \quad (1-32)$$

$$\frac{\rho_{ci} A_{0i}}{RT_{ci}} = A_2 + B_2 \omega_i \quad (1-33)$$

$$\frac{\rho_{\alpha} C_{0i}}{RT_{\alpha}^3} = A_3 + B_3 \omega_i \quad (1-34)$$

$$\rho_{\alpha}^2 \gamma_i = A_4 + B_4 \omega_i \quad (1-35)$$

$$\rho_{\alpha}^2 b_i = A_5 + B_5 \omega_i \quad (1-36)$$

$$\frac{\rho_{\alpha}^2 a_i}{RT_{\alpha}} = A_6 + B_6 \omega_i \quad (1-37)$$

$$\rho_{\alpha}^3 \alpha_i = A_7 + B_7 \omega_i \quad (1-38)$$

$$\frac{\rho_{\alpha}^2 c_i}{RT_{\alpha}^3} = A_8 + B_8 \omega_i \quad (1-39)$$

$$\frac{\rho_{\alpha} D_{0i}}{RT_{\alpha}^4} = A_9 + B_9 \omega_i \quad (1-40)$$

$$\frac{\rho_{\alpha}^2 d_i}{RT_{\alpha}^2} = A_{10} + B_{10} \omega_i \quad (1-41)$$

$$\frac{\rho_{\alpha} E_{0i}}{RT_{\alpha}^5} = A_{11} + B_{11} \omega_i \exp(-3.8 \omega_i) \quad (1-42)$$

式中 A_i 、 B_i ——通用常数 ($i=1, 2, \dots, 11$)，见表 1-6。临界密度及偏心因子见表 1-3。

表 1-6 通用常数 A_i 和 B_i 值

i	A_i	B_i	i	A_i	B_i
1	0.443690	0.115449	7	0.0705233	-0.044448
2	1.284380	-0.920731	8	0.504087	1.32245
3	0.356306	1.70871	9	0.0307452	0.179433
4	0.544979	-0.270896	10	0.0732828	0.463492
5	0.528629	0.349261	11	0.006450	-0.022143
6	0.484011	0.754130			

对于混合物，BWRS 方程应采用如下混合规则

$$A_0 = \sum_i \sum_j y_i y_j A_{0i}^{1/2} A_{0j}^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (1-43)$$

$$B_0 = \sum_i y_i B_{0i} \quad (1-44)$$

$$C_0 = \sum_i \sum_j y_i y_j C_{0i}^{1/2} C_{0j}^{1/2} (1 - K_{ij})^3 \quad (1-45)$$

$$D_0 = \sum_i \sum_j y_i y_j D_{0i}^{1/2} D_{0j}^{1/2} (1 - K_{ij})^4 \quad (1-46)$$

$$E_0 = \sum_i \sum_j y_i y_j E_{0i}^{1/2} E_{0j}^{1/2} (1 - K_{ij})^5 \quad (1-47)$$