

## Расчёт смеси «Пропан-бутан»

Переходное состояние от жидкости к газу – это двухфазная среда. Давайте решим вот такую задачу на смесь пропана с бутана.

Новый пустой баллон емкостью 27 литров (переменная  $V$ ) для хранения пропана-бутана (сжиженного углеводородного газа – СУГ или LCG) поставили на весы и зафиксировали его массу в 14,5 кг ( $m_1$  – см. начало расчета на рис. 1). Затем этот баллон заправили сжиженным газом так, что масса баллона стала равна 25 кг ( $m_2$ ). Определить объемы и массы жидкой и газообразной частей (фаз) в баллоне, если температура баллона и газа в нем стала равной температуре окружающей среды 20°C ( $T$ ). Массовая доля пропана равна 60% (переменная *Propane*), а бутана 40% (переменная *Butane*). Это соотношение бывает летним и зимним. Дело в том, что пропан намного дороже бутана и его экономят. Но зимой долю пропана приходится увеличивать, чтобы давление в баллоне оставалось достаточно высоким, газ "кипел" и сам без дополнительного насоса (турбины) поступал в горелки котлов и кухонных плит или в цилиндры автомобилей, многие из которых "ездыт" на СПГ. Пропорция 60/40 зимняя. Летом долю пропана можно снизить до 40 и менее процентов.

$$V := 27 \text{ L} \quad m_1 := 14.5 \text{ kg} \quad m_2 := 25 \text{ kg} \quad T := 20 \text{ }^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$m_{Air} := V \cdot \text{CoolProp_Props}("D", "T", T, "P", 1 \text{ atm}, "Air") = 32.52 \text{ g} \quad (2)$$

$$m_1 := m_1 - m_{Air} = 14.47 \text{ kg} \quad m := m_2 - m_1 = 10.53 \text{ kg} \quad (3)$$

$$\text{Propane} := 60 \% \quad \text{Butane} := 100 \% - \text{Propane} = 40 \% \quad (4)$$

$$\text{Propane} := \text{num2str}(\text{Propane}, "n5") = "0.6" \quad (5)$$

$$\text{Butane} := \text{num2str}(\text{Butane}, "n5") = "0.4" \quad (6)$$

$$\text{Смесь} := \text{concat}("Propane", "[", \text{Propane}, "]" \& \text{Butane}["", \text{Butane}, ", "]") \quad (7)$$

$$\text{Смесь} = "Propane[0.6] \& Butane[0.4]" \quad (8)$$

$$\text{CoolProp_Props}("P", "T", T, "Q", 0, "Butane") = 2.049 \text{ atm} \quad (9)$$

$$p := \text{CoolProp_Props}("P", "T", T, "Q", 0, \text{Смесь}) = 5.615 \text{ atm} \quad (10)$$

$$\text{CoolProp_Props}("P", "T", T, "Q", 0, "Propane") = 8.255 \text{ atm} \quad (11)$$

$$\rho_G := \text{CoolProp_Props}("D", "T", T, "Q", 1, \text{Смесь}) = 8.624 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (12)$$

$$\rho_L := \text{CoolProp_Props}("D", "T", T, "Q", 0, \text{Смесь}) = 536.7 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (13)$$

$$Q := \text{solve}\left(\frac{Q \cdot m}{\rho_G} + \frac{(1-Q) \cdot m}{\rho_L} = V, Q, 0, 1\right) = 6.137 \% \quad (14)$$

$$m_G := m \cdot Q = 64.64 \text{ g} \quad m_L := m \cdot (1-Q) = 10.47 \text{ kg} \quad (15)$$

$$V_G := \frac{m_G}{\rho_G} = 7.495 \text{ L} \quad V_L := \frac{m_L}{\rho_L} = 19.51 \text{ L} \quad (16)$$

## Рис. 1. Расчет смеси пропана и бутана

На рис. 1 показан ввод исходных данных (п. 1), расчет массы воздуха в пустом баллоне (2) и массы баллона  $m$  с выкаченным из него воздухом (3). Воздух в пустом баллоне можно и не учитывать, но почему бы его не учесть, если это так легко сделать на компьютере.

В пункте 4 задаются массовые доли пропана и бутана в смеси, которые далее переводятся из чисел в строки (п.п. 5 и 6), которые далее формируют строковую переменную *Смесь* (п.п. 7 и 8). Используется встроенные в SMath функции `num2str` (перевод числа в строку) и `concat` (сцепление строк, включая квадратные скобки и знак `&`). Далее (п.п. 9, 10 и 11) рассчитываются давления насыщения (упругость) чистого бутана (п. 9), смеси 60/40 (п. 10) и чистого пропана (п. 11). Видно, что упругость пропана выше. Поэтому его и больше в зимней смеси. Используется единица давления атмосфера физическая (760 мм ртутного столба), а не мегапаскали, чтобы сразу было видно, насколько давление в баллоне превышает атмосферное. Давление, полученное в расчете, естественно абсолютное, а не избыточное, какое бы показал манометр, установленный на баллоне. К показанию манометра нужно еще прибавить значение атмосферного давления, считанного с барометра.

В п.п. 12 и 13 рассчитываются плотности газа и жидкости пропан-бутановой смеси в нашем баллоне. Далее решается уравнение материального баланса (п. 14), по которому определяется массовая доля  $Q$  газа в баллоне (выведено в промилле) и массы газа и жидкости (п. 15).

Если же температуру сделать равной не 20, а минус 25°C, то пропан закипит при 2.008 атм, а бутан при 0,3544 атм, то есть при давлении, ниже атмосферного. Поэтому-то, повторяем, долю бутана в зимней смеси уменьшают, разбавляя (обогащая) его более дорогим пропаном.

Здесь, конечно, нужно, как и в случае со смесью этанола с водой, проверить, правильные ли значения плотности выдают функции на рис. 1. В Интернете, где продублированы данные из бумажных справочников, есть много таких таблиц и графиков. Пара из них из них показана на рис. 2. Таблица плотности (рис. 2а) окружена расчетными данными. Легко заметить несовпадения в "угловых" данных (чистый пропан или чистый бутан). Данные из таблицы даны в скобках. Не такое существенное (кричащее), какое мы видели на рис. 5.7, но опять же несовпадение. В центре таблицы (смесь) можно также увидеть несовпадение плотностей: согласно расчету на рис. 1 плотность жидкой смеси пропана с бутаном в соотношении 60/40 при 20°C равна 0.5367, а согласно таблице на рис. 2 – 0.529 тонн на метр кубический. Правда, настораживает тот факт, что в таблице на рис. 2 в отличие от таблицы на рис. 5.5 не указано явно, о какой доле идет речь – о массовой, объемной или молярной. Не прописано также, что речь идет о плотности именно жидкой фазы – см. нуль, какой задается для параметра "Q" у функций с именем  $\rho$  на рис. 1 и 2. Такое умолчание – беда многих подобных таблиц и бумажных, и интернетовских.

Из графика (рис. 2б) видно, что данные по давлению насыщения (упругости паров) более-менее совпадают для бутана. В случае с пропаном наблюдается довольно существенное несовпадение. На рис. 2а всё наоборот.

Отсюда вывод, который прописан в названии этого раздела учебного пособия – доверяй, но проверяй. Кстати, на сайте CoolProp в инструкциях «мелким шрифтом» написано, что со смесями жидкостей нужно работать очень осторожно, так как часто выдается неправильный результат. Но кто из нас читает инструкции!? Бесплатный сыр бывает только в мышеловке. А пакет CoolProp – это бесплатный несертифицированный пакет. Сертифицированный пакет – это WaterSteamPro, о котором говорилось в главе 2 этого учебного пособия.

$$\rho_P(T) := \text{CoolProp_Props}("D", "T", T, "Q", 0, "Propane")$$

$$\rho_P((-25)^\circ\text{C}) = 0.5606 \frac{\text{tonne}}{\text{m}^3} \quad \rho_P(0^\circ\text{C}) = 0.5286 \frac{\text{tonne}}{\text{m}^3} \quad \rho_P(25^\circ\text{C}) = 0.4924 \frac{\text{tonne}}{\text{m}^3}$$

(0.559)                      (0.528)                      (0.490)

### Зависимость плотности пропан-бутановой смеси от ее состава и температуры

Таблица плотностей сжиженной пропан-бутановой смеси (в т/м³) в зависимости от ее состава и температуры

T, °C	-25	-20	-15	-10	-5	0	5	10	15	20	25
P/B, %											
100/0	0,559	0,553	0,548	0,542	0,535	0,528	0,521	0,514	0,507	0,499	0,490
90/10	0,565	0,559	0,554	0,548	0,542	0,535	0,528	0,521	0,514	0,506	0,498
80/20	0,571	0,565	0,561	0,555	0,548	0,541	0,535	0,528	0,521	0,514	0,505
70/30	0,577	0,572	0,567	0,561	0,555	0,548	0,542	0,535	0,529	0,521	0,513
60/40	0,583	0,577	0,572	0,567	0,561	0,555	0,549	0,542	0,536	0,529	0,521
50/50	0,589	0,584	0,579	0,574	0,568	0,564	0,556	0,549	0,543	0,536	0,529
40/60	0,595	0,590	0,586	0,579	0,575	0,568	0,562	0,555	0,550	0,543	0,536
30/70	0,601	0,596	0,592	0,586	0,581	0,575	0,569	0,562	0,557	0,551	0,544
20/80	0,607	0,603	0,598	0,592	0,588	0,582	0,576	0,569	0,565	0,558	0,552
10/90	0,613	0,609	0,605	0,599	0,594	0,588	0,583	0,576	0,572	0,566	0,559
0/100	0,619	0,615	0,611	0,605	0,601	0,595	0,590	0,583	0,579	0,573	0,567

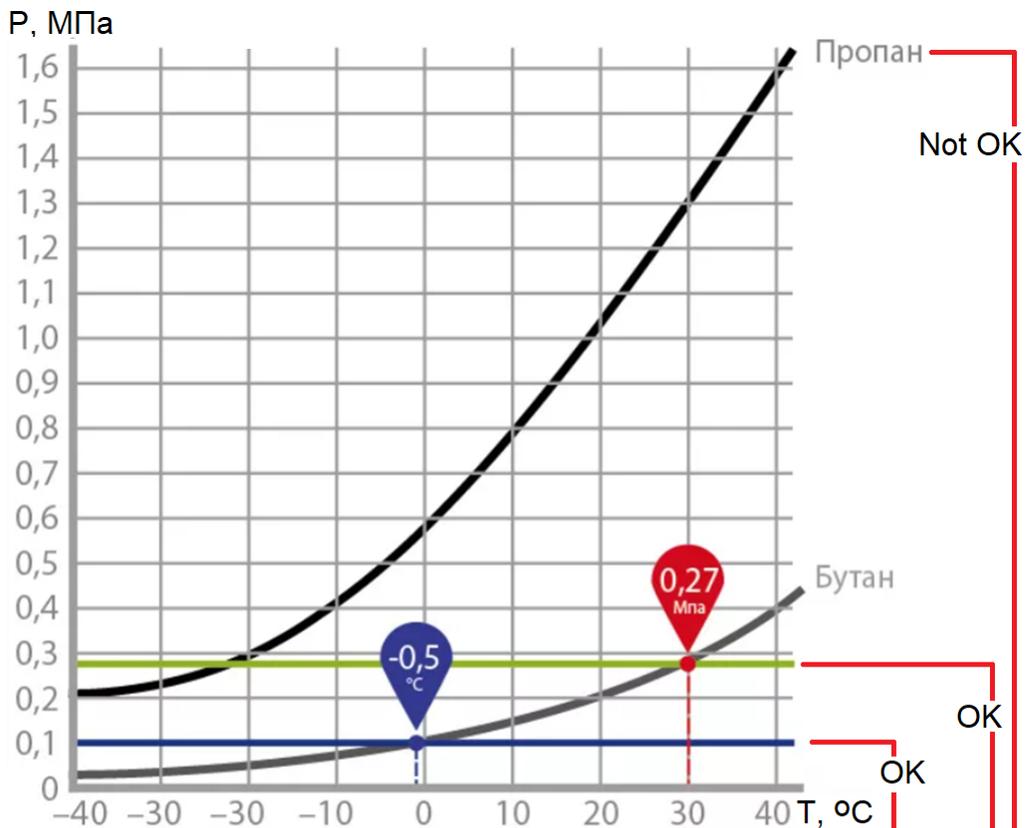
T — температура газовой смеси (среднесуточная температура воздуха); P/B — соотношение пропана и бутана в смеси, %

$$\rho_B(T) := \text{CoolProp_Props}("D", "T", T, "Q", 0, "Butane")$$

$$\rho_B((-25)^\circ\text{C}) = 0.6268 \frac{\text{tonne}}{\text{m}^3} \quad \rho_B(0^\circ\text{C}) = 0.6007 \frac{\text{tonne}}{\text{m}^3} \quad \rho_B(25^\circ\text{C}) = 0.5728 \frac{\text{tonne}}{\text{m}^3}$$

(0.619)                      (0.595)                      (0.567)

a)



`CoolProp_Props ("P"; "T"; (-0,5) °C; "Q"; 1; "Butane") = 0,1013 МПа`

`CoolProp_Props ("T"; "P"; 0,27 МПа; "Q"; 1; "Butane") = 28,39 °C`

`CoolProp_Props ("P"; "T"; 40 °C; "Q"; 1; "Propane") = 1,369 МПа`

b)

Рис. 2. Сравнение табличных и расчетных данных по пропану и бутану: а) плотность, б) упругость

### 5.3. О размерностях, концентрациях и инновациях в физико-математических расчетах

В вышеприведенных расчетах была задействовано понятие массовая доля – см. например, на рис. 5.3 и 5.9 переменные с именами  $n$  и с разными текстовыми индексами. У массовой доли нет единицы измерения. Это не позволяет вести контроль размерностей у этой величины. Массовую (молярную или объемную) долю можно, к примеру, ошибочно сложить с углом. Но можно от массовой доли растворенного вещества перейти к, например, к молярности или моляльности. Эти величины имеют размерность – их нельзя ошибочно сложить друг с другом или с другой физической величиной.

Концентрация – это масса или количество растворенного вещества, деленное на объем. Молярность (см. ниже) – это один из способов выражения концентрации. Массовая доля или моляльность – это не концентрация, но ее, тем не менее, часто называют концентрацией – см., например, рис. 4.

На примере расчета одного вида выражения концентрации через другой можно показать, какая коварная ошибка возникает при такого рода пересчетах в среде SMath, если бездумно пользоваться

данными из бумажных или интернетовских справочниках по аналитической химии. Кроме того, на задаче о концентрациях и на примере численного решения дифференциального уравнения будут намечены пути совершенствования механизма работы с физическими величинами в математических программах типа SMath.

Задача. Известна молярность раствора, необходимо рассчитать его моляльность.

Молярность или молярная концентрация – это отношение количество растворенного вещества к объему раствора. Моляльность же – это отношение количество растворенного вещества к массе растворителя. Термин моляльная концентрация, повторяем, не совсем законен. Если температура раствора меняется, то молярность тоже меняется, а моляльность остается постоянной. Поэтому ее часто используют при описании теплофизических свойств растворов. Здесь обычно уточняют и пишут так: количество растворенного вещества, выраженное в молях. Это делается для того, чтобы под количеством вещества понимали не его массу или объем, а именно количество. Но в среде SMath есть и другие единицы количества вещества – см. рис. 3.

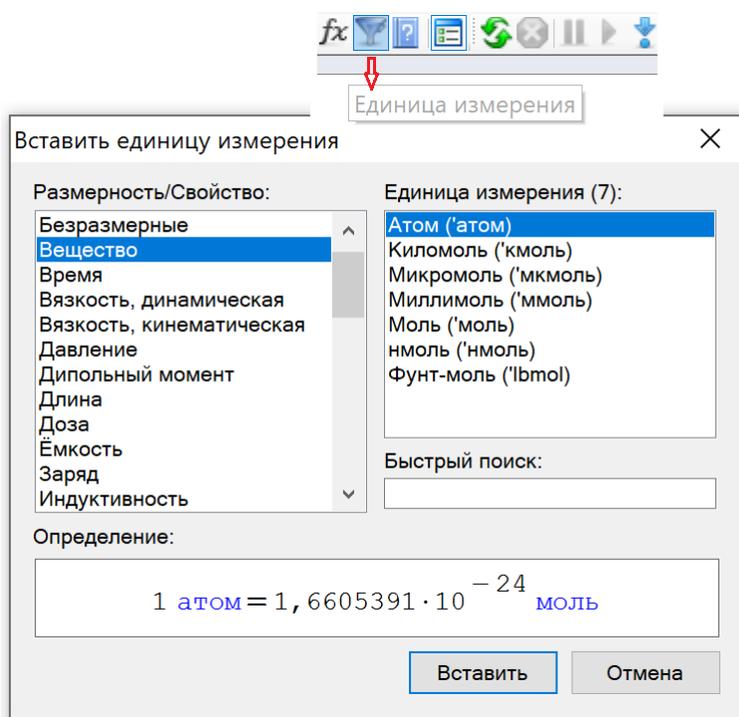


Рис. 3. Единицы количества вещества в среде SMath

Для решения задачи можно зайти в интернет, сделать соответствующий запрос и найти таблицу, фрагмент которой показана на рис. 4.

Обозначение концентраций	M, моль/л	L, моль/кг
Молярная, M, моль/л	M	$\frac{\rho L}{1+0,001 m L}$
Моляльная L, моль/кг	$\frac{M}{\rho - 0,001 m M}$	L

Рис. 4. Формулы перевода молярности в моляльность и наоборот

На рисунке 5 показан расчет моляльности ( $L$ ) по молярности ( $M$ ). Дополнительно согласно таблице на рис. 4 введены плотность раствора  $\rho$  и молярная масса растворенного вещества  $m$ .

$$M := 2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \quad \rho := 1,2 \frac{\text{Г}}{\text{МЛ}} \quad m := 53 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}}$$

$$L := \frac{M}{\rho - 0,001 \cdot m \cdot M} = 1,6668 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$$

$$M := \frac{\rho \cdot L}{1 + 0,001 \cdot m \cdot L} = 2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \quad \text{Проверка}$$

Рис. 5. Неверный расчет моляльности раствора по его молярности

Так вот, расчет, показанный на рис. 5, оказался неверным. Опасность (коварность) такого расчета в том, что у ответа правильная единица измерения и правдоподобное численное значение ответа, а сам расчет не прерывается сообщением об ошибке. И проверка тут не помогла!

Рисунки 6 и 7 подскажут нам причину ошибки. Дело в том, что SMath хранит численные значения исходных величин (молярность, плотность и молярная масса) не в принятых в химии единицах (моль на литр, грамм на миллилитр и грамм на моль), а в единицах СИ (моль на метр кубический, килограмм на метр кубический и килограмм на моль). Коэффициент 0,001 в формулах на рис. 4 и 5 призван учесть эту особенность химических расчетов. Отсюда и ошибка пересчета, которой не будет, если его вести без использования единиц измерения – см. рис. 7. Но это устаревшая технология ведения расчетов, чреватая другими ошибками.

$$M := 2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} = 2000 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3} \quad \rho := 1,2 \frac{\text{Г}}{\text{МЛ}} = 1200 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3} \quad m := 53 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} = 0,053 \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}$$

Рис. 6. Видимые и истинные значения физических величин в среде SMath

$$M := 2 \quad \rho := 1,2 \quad m := 53 \quad L := \frac{M}{\rho - 0,001 \cdot m \cdot M} = 1,8282$$

Рис. 7. Безразмерный расчет моляльности по молярности

Давайте задачу решим по-иному – не через поиск готовой формулы в интернете, а через вывод этой формулы.

На рисунке 8 первой строкой записано уравнение, левая часть которого – это количество вещества в растворе, подсчитанное через молярность  $M$  ( $V$  – это объем раствора), а правая часть – это количество вещества в растворе, подсчитанное через моляльность  $L$ . В скобках правой части уравнения записана масса растворителя: масса раствора ( $V \cdot \rho$ ) за вычетом массы растворенного вещества ( $M \cdot V \cdot m$ ).

Переменную  $V$  можно, конечно, сократить, но этого не стоит делать во избежание потери физического смысла уравнения. Эта переменная сократится при решении уравнения.

$$M \cdot V = L \cdot (V \cdot \rho - M \cdot V \cdot m)$$

$$\text{maple}\left(\text{solve}\left(M \cdot V = L \cdot (V \cdot \rho - M \cdot V \cdot m); L\right)\right) = \frac{M}{\rho - m \cdot M}$$

$$L := \frac{M}{\rho - m \cdot M} = 1,8282 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$$

$$\text{maple}\left(\text{solve}\left(M \cdot V = L \cdot (V \cdot \rho - M \cdot V \cdot m); M\right)\right) = \frac{\rho \cdot L}{1 + m \cdot L}$$

$$M := \frac{\rho \cdot L}{1 + m \cdot L} = 2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$$

Рис. 8. Правильный расчет моляльности раствора по его молярности

Составленное уравнение решается аналитически (см. вторую строку на рис. 8) с помощью приложения к SMath под названием Maple. В полученной формуле для подсчета моляльности по молярности отсутствует коэффициент 0,001. Ответ (строка 3) оказался правильным – 1,8282, а не 1,6668 моль на килограмм.

Рисунках 8 – это пример так называемых *гибридных расчетов* [4] – сочетание *численных* и *аналитических* инструментов.

Механизм контроля размерностей при численных расчетах работает, а при аналитических (символьных) нет. В связи с этим предлагается дополнить пакет SMath и другие подобные пакеты сервисом, работа которого показана на рис. 9 и 10.

Если в расчет вводится новая переменная, то пакет SMath может дополнительно спросить у пользователя, какую физическую (информационную, финансовую) величину будет хранить эта переменная – см. рис. 9 с двумя шагами ввода левой части уравнения, показанного первой строкой на рис. 8. Такие же списки будут выпадать и при вводе переменных  $\rho$  и  $m$  правой части уравнения.

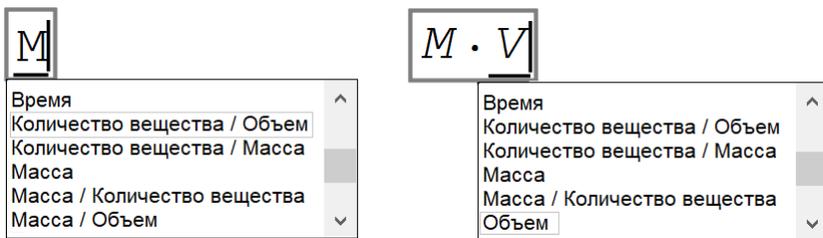


Рис. 9. Ввод в расчет переменных с физическим смыслом

Если же уравнение будет введено с ошибкой, то не только численные, но и аналитические действия с ним будут прерываться сообщением об ошибке – см. пример на рис. 10.

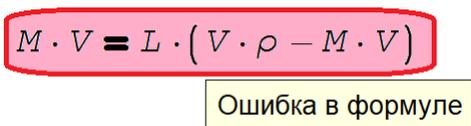


Рис. 10. Ввод формулы с неправильным физическим смыслом

Описанный прием дополнительного контроля размерностей будет полезен и при сугубо численных расчетах. Пример на рис. 8 очень простой – описанные уравнения можно решить и в уме. Но есть и более сложные примеры. Пользователь, например, готовится численно решить систему дифференциальных уравнений (ОДУ) в среде SMath с подключением функции `rkfixed` из дополнения Mathcad и вводит длинное уравнение (см. четвертую строку на рис. 11), левая часть которого – это произведение массы на ускорение (на первую производную скорости по времени), а правая часть уравнения – это сумма сил, действующих на материальную точку ( $m$ ). Решается задача о движении гравитационного поезда в прямолинейном тоннеле Москва – Санкт-Петербург с учетом сил трения о воздух (коэффициент трения  $k$ ) и о рельсы (коэффициент трения  $f$ ). Исходные данные (первая и вторая строки расчета на рис. 11) безразмерные, т.к. функция `rkfixed` не работает с размерными величинами, но при вводе дифференциального уравнения переменные  $m$ ,  $t$ ,  $g$ ,  $\rho_{air}$ ,  $S$  и  $R$ , а также функциям с именами  $x$  и  $v$  были прикреплены (см. рис. 9) к соответствующим физическим величинам: масса, время, ускорение, плотность, площадь, расстояние, еще раз расстояние и скорость. Если при вводе уравнения будет иметь место несоответствие размерностей, то... см. рис. 10.

$m := 17000$     $S := 3$     $\rho_{air} := 1,25$     $k := 0,01$     $f := 0,001$     $t_{end} := 420 \cdot 60 = 25200$

$g := 9,82$     $R := 6371000$     $rkfixed := \text{"RKCK"}$    Метод численного решения ОДУ

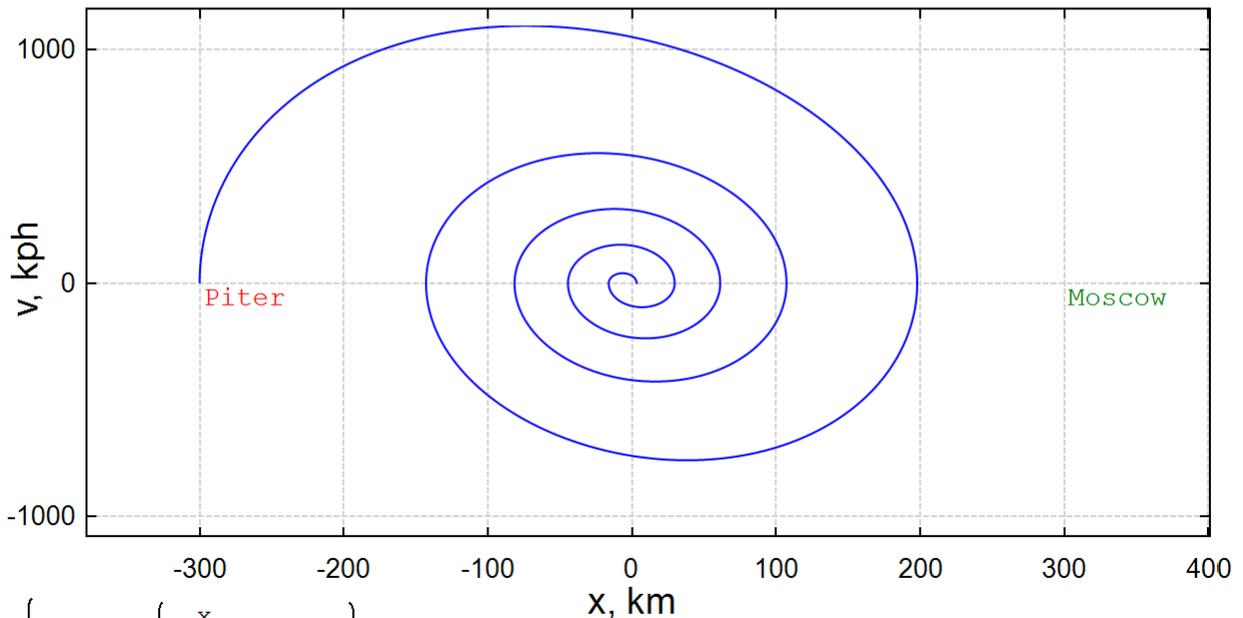
$$v(t) = x'(t) \quad v(0) = 0 \quad x(0) = -300000$$

$$m \cdot v'(t) = -m \cdot g \cdot \frac{x(t)}{R} - \text{sign}(v(t)) \cdot \left( k \cdot \rho_{air} \cdot S \cdot \frac{v(t)^2}{2} + f \cdot m \cdot g \cdot \sqrt{1 - \left( \frac{x(t)}{R} \right)^2} \right)$$

$M := rkfixed \left( \begin{Bmatrix} x(t) \\ v(t) \end{Bmatrix}; t_{end}; 10000 \right)$

Вставка   Вычисление   Сервис   Листы  
Mathcad Блок

$x := \text{col}(M; 2)$     $v := \text{col}(M; 3)$



$\left\{ \begin{array}{l} \text{augment} \left( \frac{x}{1000}; v \cdot 3, 6 \right) \\ \text{augment} (-300; 0; \text{"Piter"}; 5) \\ \text{augment} (300; 0; \text{"Moscow"}; 5) \end{array} \right.$

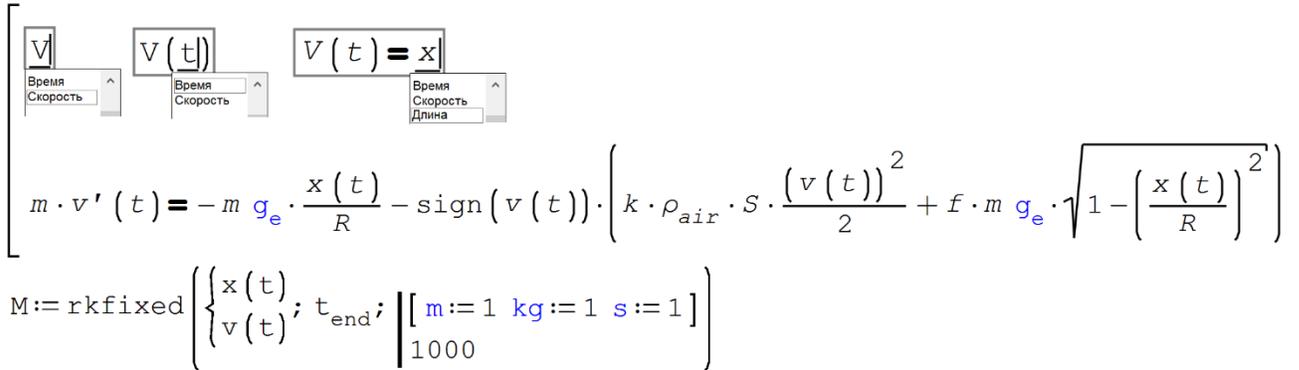
Рис. 11. Решение ОДУ в среде SMath без «физики»

На графике рисунка 11 показан фазовый портрет решения ОДУ: наш гравитационный поезд будет вести себя как затухающий маятник. Поезд остановится в середине тоннеля.

Задачу, показанную на рис. 11, можно (нужно) решить (решать) с опорой на физические величины. Это сделано в расчете, показанном на рис 12, где, во-первых, ввод исходных данных дополняется вводом единиц измерения, которые, помимо прочего, являются хорошими комментариями, показывающими, что вводится в расчет. Во-вторых, ввод дифференциального уравнения дополнен фиксацией физического смысла функций, в нем задействованных. У переменных физический смысл зафиксирован вводом размерностей. Все это позволит вести контроль размерности уже на этапе ввода уравнения – см. рис. 10.

$$m := 17 \text{ tonne} \quad S := 3 \text{ m}^2 \quad \rho_{air} := 1,25 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad k := 0,01 \frac{\text{N}}{\text{N}} \quad f := 0,001 \frac{\text{N}}{\text{N}}$$

$$R := 6371 \text{ km} \quad t_{end} := 350 \text{ min}$$



$$m \cdot v'(t) = -m g_e \cdot \frac{x(t)}{R} - \text{sign}(v(t)) \cdot \left( k \cdot \rho_{air} \cdot S \cdot \frac{(v(t))^2}{2} + f \cdot m g_e \cdot \sqrt{1 - \left( \frac{x(t)}{R} \right)^2} \right)$$

$$M := \text{rkfixed} \left( \begin{cases} x(t) \\ v(t) \end{cases}; t_{end}; \left[ \begin{array}{l} m := 1 \text{ kg} := 1 \text{ s} := 1 \\ 1000 \end{array} \right] \right)$$

Рис. 12. Решение ОДУ в среде SMATH с «физикой»

Чтобы функция `rkfixed` смогла работать с размерными величинами, достаточно в одном из ее аргументов ввести безразмерные единицы измерения – см. последний оператор на рис. 12. и форум пользователей SMATH [https://en.smath.com/forum/yaf\\_postst23795\\_Canf-we-use-here-units.aspx](https://en.smath.com/forum/yaf_postst23795_Canf-we-use-here-units.aspx). Коэффициенты трения  $k$  и  $f$  в расчете на рис. 11 безразмерные, а на рис. 12 – размерные, вернее, условно размерные. Их тоже можно связать с двумя физическими величинами – коэффициент трения о воздух и коэффициент трения качения (о рельсы).