

УДК 536.71

Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров

Анализ и разработка методов расчета плотности нефти, газовых конденсатов и их фракций на основе многоконстантных обобщенных фундаментальных уравнений состояния

Ключевые слова:

уравнение состояния, плотность, температура, давление, критические свойства.

Keywords:

equation of state, density, temperature, pressure, critical properties.

Плотность относится к одному из основных термодинамических свойств вещества, которые необходимы для решения широкого круга научных, технических и экономических задач. Прогнозный расчет термодинамических свойств (ТДС) и плотности, в частности нефти, газовых конденсатов и продуктов их переработки в пластовых, технологических или эксплуатационных условиях, производят, как правило, по эмпирическим методикам, разработанным в результате анализа и обобщения экспериментальных данных о соответствующих ТДС. Подробный обзор таких методов представлен в [1, 2]. В работе [3] обсуждаются преимущества и недостатки данного подхода; анализируются возможности применения обобщенных кубических уравнений состояния (УС), а также обобщенных многоконстантных фундаментальных УС, разработанных авторами, для расчета плотности и изобарной теплоемкости бензиновых фракций нефти в широком диапазоне параметров состояния. Основной вывод – кубические УС обеспечивают существенно более низкую точность прогнозного расчета плотности и изобарной теплоемкости исследованных веществ в [3].

В настоящей работе представлены методики и результаты прогнозного расчета плотности жидкой фазы широкого круга смесей углеводородного состава. В анализ включены нефть и газовые конденсаты различных месторождений, их фракции, полученные как в процессе прямой перегонки, так и в результате структурной переработки, товарные нефтепродукты – всего 205 веществ. Основная цель работы – проверить универсальность предложенного в [3] метода расчета ТДС на основе двух многоконстантных фундаментальных обобщенных уравнений состояния и получить количественные оценки точности прогнозного расчета плотности углеводородных смесей различного происхождения в широком диапазоне температур и давлений. Для сравнения также представлены результаты расчета плотности по обобщенному локальному термическому уравнению состояния, разработанному и протестированному в [1]. По мнению авторов настоящей статьи, это наиболее точное уравнение для прогнозного расчета плотности жидкой фазы. Помимо этого приводятся результаты расчета плотности по многоконстантному обобщенному, единому для жидкой и газовой фаз уравнению состояния Ли–Кеслера [4], которое широко используется как для расчета термодинамических свойств, так и фазовых равновесий.

Уравнения состояния и расчет свойств

Локальное обобщенное термическое уравнение состояния разработано в [1] для прогнозного расчета плотности жидкой фазы сложных углеводородных смесей различного происхождения. Уравнение применимо в диапазоне давлений 0,1–60 МПа при $\rho/\rho_c \geq 2,0$. Уравнение имеет вид:

$$P = K(T) \rho^2 + L(T) \rho^8, \quad (1)$$

где P – давление, МПа;
 ρ – плотность, кг/м³;

$K(T), L(T)$ – температурные функции, описанные полиномами третьей степени:

$$K(\tau) = K(\tau_0) \sum_{i=0}^3 k_i \tau^i; \quad (2)$$

$$L(\tau) = L(\tau_0) \sum_{i=0}^3 l_i \tau^i, \quad (3)$$

где при $T_{pc} \leq 750$ К, $\tau_0 = 0,6$:

$$k_0 = 5,194997; k_1 = -11,56064; k_2 = 9,482536; k_3 = -3,127349;$$

$$l_0 = 0,6243408; l_1 = 0,838046; l_2 = 1,007374; l_3 = 1,081703;$$

при $T_{pc} > 750$ К, $\tau_0 = 0,5$:

$$k_0 = 3,792873; k_1 = -8,624971; k_2 = 7,330063; k_3 = -2,498086;$$

$$l_0 = 0,3672021; l_1 = 2,361872; l_2 = -3,36934; l_3 = 2,3648.$$

Опорные значения коэффициентов $K(\tau_0)$ и $L(\tau_0)$ определяются по соотношениям:

$$K(\tau_0)(\rho_4^{20})^2 = k_0 + k_1 T_{pc} + k_2[(13 - K_w)(10 - K_w)] + k_3 \omega; \quad (4)$$

$$L(\tau_0)(\rho_4^{20})^8 = l_0 + l_1 T_{pc} + l_2[(13 - K_w)(10 - K_w)] + l_3 \omega, \quad (5)$$

где при $T_{pc} \leq 750$ К:

$$k_0 = 29,40516; k_1 = -0,3175597; k_2 = 2,186032; k_3 = 130,6964;$$

$$l_0 = -375,9973; l_1 = 1,075399; l_2 = 3,413777; l_3 = -212,4517;$$

при $T_{pc} > 750$ К:

$$k_0 = 9,52215; k_1 = -0,3498322; k_2 = -5,11504; k_3 = 126,8519;$$

$$l_0 = -380,1069; l_1 = 1,027181; l_2 = 5,865003; l_3 = -169,2538.$$

Для повышения точности прогнозных расчетов рекомендуется производить корректировку значений коэффициентов уравнения (1) по экспериментальному значению относительной плотности ρ_4^{20} . Скорректированные значения коэффициентов определяются по соотношениям:

$$K' = Kcor^2, L = Lcor^8, cor = 1000\rho_4^{20} / \rho_{20}^{расч}, \quad (6)$$

где $\rho_{20}^{расч}$ – значение плотности при атмосферном давлении и температуре $T_0 = 293,15$ К, рассчитанное по уравнению (1) без корректировки коэффициентов.

Уравнение состояния Ли–Кеслера [4] построено по принципу соответственных состояний в форме разложения Питцера–Керля. Ограничиваясь линейным членом разложения для коэффициента сжимаемости Z , получим

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)}, \quad (7)$$

где $Z^{(0)}$ – функция, характеризующая поведение вещества, имеющего молекулы сферической формы (простое вещество); $Z^{(1)}$ – функция отклонения.

Б. Ли и М. Кеслер соотносили свойства всех веществ со свойствами двух веществ – простого и эталонного. В этом случае коэффициент сжимаемости некоторого реального вещества будет равен

$$Z(\pi, \tau) = Z^{(0)}(\pi, \tau) + (\omega/\omega^{(R)})[Z^{(R)} - Z^{(0)}], \quad (8)$$

где $Z^{(0)}$ и $Z^{(R)}$ – коэффициенты сжимаемости простого и эталонного веществ соответственно.

При определении коэффициентов для $Z^{(0)}$ в [4] привлекались p, ρ, T – данные метана, аргона и криптона, а в качестве эталонного вещества был выбран н-октан – достаточно тяжелый и хорошо изученный углеводород с $\omega^{(R)} = 0,3978$. В качестве

базового уравнения для обобщения Б. Ли и М. Кеслер выбрали уравнение состояния Бенедикта–Вебба–Рубина (цит. по [5]). В безразмерной форме уравнение имеет вид

$$Z = 1 + B/\varphi + C/\varphi^2 + D/\varphi^5 + c_4/\tau^3/\varphi^2(\beta + \gamma/\varphi^2)\exp(-\gamma/\varphi^2), \quad (9)$$

где

$$B = b_1 - b_2/\tau - b_3/\tau^2 - b_4/\tau^3; \quad (10)$$

$$C = c_1 - c_2/\tau - c_3/\tau^3; \quad (11)$$

$$D = d_1 + d_2/\tau; \quad (12)$$

$Z = p\varphi/\tau$; $\pi = p/p_c$ – приведенное давление; $\tau = T/T_c$ – приведенная температура; $\varphi = p_c V/(RT_c)$ – приведенный объем; $b_i, c_i, d_i, \beta, \gamma$ – константы, значения которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения констант уравнений (10)–(12)

Константа	Простое вещество	Эталонное вещество	Константа	Простое вещество	Эталонное вещество
b_1	0,1181193	0,2026579	c_3	0,0	0,016901
b_2	0,265728	0,331511	c_4	0,042724	0,041577
b_3	0,154790	0,027655	$d_1 \cdot 10^4$	0,155488	0,487360
b_4	0,030323	0,203488	$d_2 \cdot 10^4$	0,623689	0,0740336
c_1	0,0236744	0,0313385	β	0,653920	1,226
c_2	0,0186984	0,0503618	γ	0,060167	0,03754

Методика расчета термодинамических свойств по уравнению (8) заключается в следующем. Первоначально при известных p и T определяют из уравнения (9) величину $\varphi^{(0)}$ и рассчитывают коэффициент сжимаемости простого вещества $Z^{(0)}$. Далее, используя те же приведенные параметры, снова решают уравнение (9) относительно φ , но уже с константами для эталонного вещества, и рассчитывают коэффициент сжимаемости $Z^{(R)}$. Коэффициент сжимаемости интересующего нас вещества рассчитывается по уравнению (8).

Фундаментальные обобщенные уравнения состояния описывают безразмерную свободную энергию Гельмгольца:

$$\frac{a(T, \rho)}{RT} = \frac{a^0(T, \rho) + a^r(T, \rho)}{RT} = \alpha^0(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta), \quad (13)$$

где $a(T, \rho)$ – свободная энергия Гельмгольца; $\alpha^0(\tau, \delta)$ – идеальная часть; $\alpha^r(\tau, \delta)$ – избыточная часть; $\delta = \rho/\rho_r$; $\tau = T/T_r$; ρ_r, T_r – опорные значения плотности и температуры. В уравнениях в качестве параметров приведения используются критические значения, т.е. $T_r = T_c$ и $\rho_r = \rho_c$, а в качестве критерия подобия – фактор ацентричности Питцера ω .

Идеальная часть определяется по соотношению

$$\alpha^0(\tau, \delta) = \frac{h_0^0 \tau}{RT_c} - \frac{s_0^0}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau} d\tau, \quad (14)$$

где $\delta_0 = \rho_0/\rho_c$ – приведенная идеально-газовая плотность при $p_0 = 101325$ Па и температуре $T_0 = 298,15$ К; $\tau_0 = T_0/T_c$; h_0^0 – идеально-газовая энтальпия в опорной точке; s_0^0 – идеально-газовая энтропия в опорной точке; c_p^0 – идеально-газовая изобарная те-

плоекость. В данной работе представлены результаты расчета плотности, поэтому идеально-газовая функция не анализируется.

Для описания избыточной (конфигурационной) части использована функциональная форма уравнения, предложенная Л. Саном и Дж. Эли [6], применимая для описания термодинамических свойств полярных и неполярных веществ:

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^6 n_i \tau^i \delta^{d_i} + \sum_{i=7}^{14} n_i \tau^i \delta^{d_i} \exp(-\delta^{p_i}). \quad (15)$$

Коэффициенты n_i обобщенного уравнения состояния определяются по следующему соотношению:

$$n_i = c_{1,i} + c_{2,i} \omega + c_{3,i} \omega^{c_{4,i}}, \quad (16)$$

где ω – фактор ацентричности Питцера.

Для расчета ТДС сложных углеводородных смесей, содержащих углеводороды с числом атомов углерода от пяти и выше (C_{5+}), разработаны два фундаментальных уравнения состояния (ФУС). Первое уравнение описывает свойства парафиновых углеводородов (от C_5 до C_{50}). Результаты тестирования этого уравнения применительно к *n*-алканам представлены в [7]. Второе уравнение описывает свойства углеводородов циклического строения (нафтенy и арены). Оно получено впервые, и результаты его тестирования применительно к углеводородам будут представлены в отдельной публикации. Уравнения применимы в диапазоне температуры от тройной точки до 700 К при давлении до 100 МПа. Коэффициенты уравнений представлены в табл. 2–4.

Таблица 2

Показатели степени обобщенных фундаментальных уравнений состояния *n*-алканов и циклических углеводородов (15)

<i>i</i>	(<i>n</i> -алканы) t_i	(циклические) t_i	d_i	p_i
1	0,686	0,537	1	0
2	1,118	1,134	1	0
3	0,857	0,844	1	0
4	0,559	0,947	3	0
5	0,442	0,273	7	0
6	0,831	1,907	2	0
7	0,484	1,382	1	1
8	2,527	3,223	1	1
9	1,549	2,999	2	1
10	0,757	0,164	5	1
11	3,355	3,915	1	2
12	1,905	3,001	1	2
13	4,941	1,337	4	2
14	12,805	14,18	2	3

Плотность рассчитывалась численным решением уравнения (17):

$$\frac{p}{\rho RT} = 1 + \delta \alpha'_s, \quad (17)$$

где нижний индекс при α указывает переменную, по которой производится дифференцирование.

В работе [8] расчет плотности выполнен в рамках «одножидкостной» модели раствора. При таком подходе смесь рассматривается как чистое вещество. Идентификация вещества производится по значению псевдокритических (далее – критических) свойств (T_c, p_c – для УС Ли–Кеслера и T_c, ρ_c – для ФУС) и фактора ацентричности Питцера ω . Критическая температура и давление, а также фактор

Таблица 3

Кoeffициенты обобщенного фундаментального уравнения состояния *n*-алканов (15), (16)

<i>i</i>	$c_{1,i}$	$c_{2,i}$	$c_{3,i}$	$c_{4,i}$
1	$0,53410734 \cdot 10^1$	$0,66819473 \cdot 10^1$	$0,16692414 \cdot 10^1$	$0,29446922 \cdot 10^1$
2	$-0,22778189 \cdot 10^1$	$-0,12846893 \cdot 10^1$	$0,13795302 \cdot 10^1$	$0,23284396 \cdot 10^1$
3	$-0,38785499 \cdot 10^1$	$-0,86095696 \cdot 10^1$	$-0,26707821 \cdot 10^1$	$0,27960114 \cdot 10^1$
4	$-0,12190959 \cdot 10^{-1}$	$0,36869492$	$-0,20627285$	$0,63731470$
5	$0,92942159 \cdot 10^{-3}$	$0,80731074 \cdot 10^{-1}$	$-0,81358186 \cdot 10^{-1}$	$0,99619992$
6	$-0,16631229 \cdot 10^{-1}$	$-0,80314182 \cdot 10^{-1}$	$-0,35343719$	$0,11870929 \cdot 10^1$
7	$-0,16572887 \cdot 10^1$	$0,21646346 \cdot 10^2$	$-0,16018967 \cdot 10^2$	$0,10375103 \cdot 10^1$
8	$0,12642606 \cdot 10^1$	$0,21645843 \cdot 10^1$	$-0,25726222 \cdot 10^1$	$0,13733437 \cdot 10^1$
9	$0,96008662 \cdot 10^{-1}$	$0,44221976 \cdot 10^1$	$0,11591367 \cdot 10^1$	$0,11168557 \cdot 10^1$
10	$0,92950830 \cdot 10^{-1}$	$-0,57463893 \cdot 10^{-1}$	$0,44419682$	$0,76390420$
11	$-0,38271299$	$-0,20429713 \cdot 10^1$	$0,11751452 \cdot 10^1$	$0,14829049 \cdot 10^1$
12	$0,34936066$	$0,64055642 \cdot 10^1$	$-0,83598749 \cdot 10^1$	$0,10080516 \cdot 10^1$
13	$0,41718709 \cdot 10^{-1}$	$-0,90287649$	$0,23069811$	$0,13320474 \cdot 10^1$
14	$-0,12149915 \cdot 10^{-1}$	$-0,15474203$	$0,23233099$	$0,12062411 \cdot 10^1$

Таблица 4

Кoeffициенты обобщенного фундаментального уравнения состояния циклических углеводородов (15), (16)

<i>i</i>	$c_{1,i}$	$c_{2,i}$	$c_{3,i}$	$c_{4,i}$
1	$0,181164061 \cdot 10^{-1}$	$-0,79612267 \cdot 10^{-3}$	$0,48854257$	$0,10979037 \cdot 10^{-1}$
2	$-0,93606341$	$-0,90914232$	$-0,11227911 \cdot 10^{-1}$	$0,50769265$
3	$-0,10836121 \cdot 10^{-1}$	$-0,13252793 \cdot 10^{-1}$	$0,26466034 \cdot 10^{-1}$	$0,11019136 \cdot 10^{-1}$
4	$-0,92553089 \cdot 10^{-3}$	$0,34106442$	$-0,44546162$	$0,11943977 \cdot 10^{-1}$
5	$0,93984851 \cdot 10^{-5}$	$0,76067915 \cdot 10^{-3}$	$-0,76109991 \cdot 10^{-3}$	$0,99405361$
6	$0,21446333 \cdot 10^{-3}$	$0,24517630$	$-0,25904161$	$0,14127426 \cdot 10^{-1}$
7	$-0,83130202$	$0,31477804$	$-0,66413806$	$-0,23469828$
8	$0,66413280 \cdot 10^{-3}$	$-0,42866451$	$0,40377589$	$-0,37175844$
9	$-0,61728163$	$0,14824140$	$0,32353808$	$0,25966442$
10	$0,15117181$	$-0,44853169$	$0,58450850$	$0,11859145 \cdot 10^{-1}$
11	$-0,18235501 \cdot 10^{-1}$	$-0,10954868 \cdot 10^{-1}$	$0,87759846$	$0,19824969$
12	$0,73555751$	$0,76486899$	$0,48586759$	$-0,30751608$
13	$0,21924187$	$-0,84547206$	$0,10559812 \cdot 10^{-1}$	$0,15932516 \cdot 10^{-1}$
14	$-0,65781640 \cdot 10^{-3}$	$-0,54954768$	$0,62520498$	$0,88336221$

ацентричности Питцера рассчитывались по формулам, предложенным М. Кеслером и Б. Ли [9]:

$$T_c = 189,833 + 450,56\rho_{15}^{15} + (0,4244 + 0,1174\rho_{15}^{15})T_{bv} + \frac{(0,1441 - 1,00688\rho_{15}^{15})10^5}{T_{bv}}; \quad (18)$$

$$\ln p_c = 3,38639 - \frac{0,0566}{\rho_{15}^{15}} - \left(0,436392 + \frac{4,12164}{\rho_{15}^{15}} + \frac{0,213426}{(\rho_{15}^{15})^2} \right) 10^{-3} T_{bv} +$$

$$+ \left(4,75794 + \frac{11,81952}{\rho_{15}^{15}} + \frac{1,530155}{(\rho_{15}^{15})^2} \right) 10^{-7} T_{bv}^2 - \left(2,450548 + \frac{9,900986}{(\rho_{15}^{15})^2} \right) 10^{-10} T_{bv}^3; \quad (19)$$

$$\omega = \frac{\ln \pi_b - 5,92714 + \frac{6,09648}{\tau_b} + 1,28862 \ln \pi_b - 0,169347 \tau_b^2}{15,2518 + \frac{15,6875}{\tau_b} - 13,4721 \ln \pi_b + 0,43577 \tau_b^6}, \quad (20)$$

где T_{bv} – среднеобъемная температура кипения, К; ρ_{15}^{15} – относительная плотность при температуре 15 °С; $\pi_b = 0,101325/p_c$; $\tau_b = T_{bv}/T_c$; p_c – МПа.

Критическая плотность рассчитывалась по формуле Риизи–Добурта [10]:

$$\rho_c = 1796,37T_{bv}^{-0,2896} (\rho_{15}^{15})^{0,7666}, \quad (21)$$

где ρ_c – кг/м³.

Даже узкие технологические фракции нефти представляют собой сложные смеси углеводородов и гетероатомных соединений. В состав фракции входят углеводороды трех основных групп – алканы, нафтены и арены. Производить расчет ТДС на основе ФУС, описывающего свойства только *n*-алканов, не совсем корректно. Поэтому для учета многообразия углеводородного состава предлагается использовать «квазиодножидкостную» модель. Смесь представляет собой идеальный раствор алкана и циклического углеводорода, которые характеризуются одинаковыми критическими свойствами и фактором ацентричности Питцера. Термодинамическое свойство Y рассчитывалось по аддитивной формуле идеального раствора

$$Y = Y_a x_a + Y_c x_c, \quad (22)$$

где Y_a , Y_c – термодинамическое свойство, рассчитанное по ФУС (15) для алканов (коэффициенты представлены в табл. 2, 3) и циклических углеводородов (коэффициенты – в табл. 2, 4); x_a , x_c – доля алкановых и циклических структур в составе смеси.

Значения x_a и x_c рассчитывались n_D - ρ - M -методом структурно-группового анализа [11] на основе данных о показателе преломления n_D^{20} при температуре 20 °С, относительной плотности ρ_4^{20} при той же температуре и средней молярной массе M .

При расчете ТДС по ФУС производилась коррекция критической плотности по значению величины относительной плотности ρ_4^{20} , которая определяется в лабораторных условиях с высокой точностью (~0,02 %).

Экспериментальные данные

В данной статье представлены результаты сравнения расчетных значений плотности с экспериментальными данными, полученными в разные годы в известных теплофизических лабораториях. Это прежде всего исследования плотности, выполненные в 1970–1990-е гг. в отраслевой теплофизической лаборатории Грозненского нефтяного института [12, 13].

Плотность при атмосферном давлении измерялась пикнометрическим методом и на установке гидростатического взвешивания. В целом исследован диапазон 233–473 К. Общая погрешность отдельного результата измерения составляла 0,02–0,05 %, возрастающая с повышением температуры. Для измерения плотности жидкой фазы под давлением использовались две экспериментальные установки, в одной из которых был реализован метод неразгруженно-го сферического пьезометра постоянного объема [12], а во второй – метод неразгруженного цилиндрического пьезометра постоянного объема [13]. Первая установка позволяла производить измерения плотности в диапазоне температур 293–473 К при давлениях до 60 МПа, а вторая – в диапазоне 293–573 К при давлениях до 30 МПа. Общая погрешность отдельного результата измерения плотности составляла 0,05 % на обеих установках. На данных установках были произведены измерения плотности нефти различных месторождений, нефтяных и газоконденсатных фракций, полученных как в процессе прямой перегонки, так и структурной переработкой (термический крекинг, каталитический крекинг, висбрекинг), а также товарных нефтепродуктов.

Плотность газовых конденсатов и их фракций изучалась в Кубанском государственном технологическом университете [14]. Измерения выполнены на установке, реализующей метод гидростатического взвешивания в диапазоне температур 240–400 К при давлениях до 40 МПа. Погрешность отдельного измерения плотности не превышает 0,05 %.

В Ташкентском автомобильно-дорожном институте в период 1974–1986 гг. проводились измерения плотности газовых конденсатов и их прямогонных фракций на установке гидростатического взвешивания в диапазоне температур 290–540 К при давлениях до 50 МПа [15]. Общая погрешность отдельного измерения плотности не превышала 0,29 %.

В работе В.А. Казаряна [16] представлены результаты экспериментального определения плотности семи газовых конденсатов различных месторождений и двенадцати технологических фракций конденсатов Оренбургского и Вуктыльского месторождений. Измерения в жидкой фазе выполнены методом гидростатического взвешивания в диапазоне температур 220–470 К при давлениях до 60 МПа. Погрешность отдельного измерения плотности

не превышает 0,2 %. Однако в работе [16] отсутствуют сведения либо ссылки на результаты контрольных опытов, подтверждающих заявленную точность.

В 1990-е гг. в Азербайджанской нефтяной академии были выполнены измерения плотности бензиновых фракций нефти месторождения «Нефтяные камни им. 28 Апреля» в диапазоне температур 298–473 К при давлениях до 60 МПа [17, 18]. Исследовано шесть фракций. Измерения выполнены в неразгруженном сферическом пьезометре постоянного объема. Погрешность отдельного измерения плотности не превышает 0,05 %.

Обсуждение результатов

В табл. 5 представлены результаты сравнения экспериментальных данных о плотности с рассчитанными значениями. Расчет производился по локальному эмпирическому УС (1), УС Ли–Кеслера и по двум фундаментальным уравнениям состояния, описывающим ТДС *n*-алканов и углеводородов циклической структуры. На рисунке представлена гистограмма распределения ошибок расчета плотности на основе двух обобщенных ФУС – *n*-алканов и циклических углеводородов.

Таблица 5

Результаты сравнения экспериментальных данных о плотности

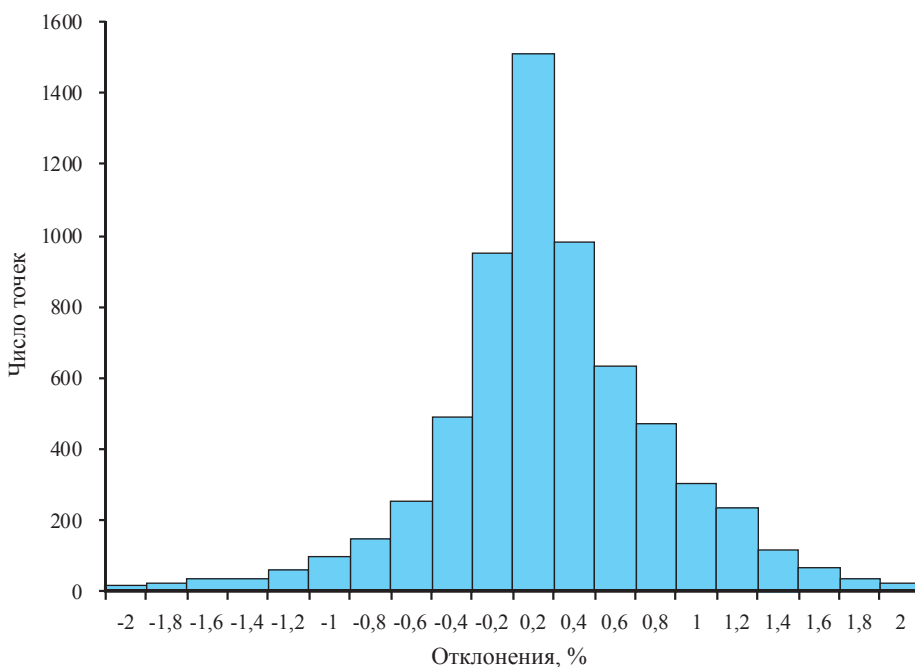
Название вещества, источник	Число веществ	Число точек	ФУС (15), (16)		УС (8)–(12)		УС (1)–(6)	
			СКО, %	СОО, %	СКО, %	СОО, %	СКО, %	СОО, %
Нефть [12, 19]	6	210	0,731	0,595	4,952	4,304	0,485	0,339
Прямогонные фракции нефти различных месторождений								
Троицко-Анастасиевская [12]	5	176	0,353	0,284	1,679	1,259	0,521	0,393
Малгобекская [12]	5	175	0,655	0,445	1,340	0,889	0,276	0,178
Жетыбай-Узень [12]	21	639	0,408	0,269	2,762	1,321	0,431	0,217
Самотлорская [12]	21	584	0,481	0,263	3,141	1,753	0,304	0,152
Узеньская [12]	5	206	0,453	0,360	1,162	0,915	0,312	0,260
Котур-Тепинская [12]	12	148	0,554	0,382	9,13	4,15	0,589	0,348
«Морские камни» [17, 18]	6	306	0,442	0,284	0,726	0,578	0,372	0,250
Западно-Сибирская [13]	10	362	0,574	0,451	9,08	7,36	0,372	0,251
Продукты вторичной переработки нефти								
Фракции катализа [13]	20	771	0,553	0,378	9,07	3,68	0,374	0,236
Фракции висбрекинга [13]	11	308	0,848	0,680	10,4	6,22	0,330	0,224
Товарные нефтепродукты								
Масла [12]	17	289	1,282	0,664	12,02	8,83	1,10	0,660
Реактивные топлива [13]	6	228	0,346	0,262	0,908	0,661	0,296	0,209
Газоконденсаты и фракции								
Краснодар [14]	12	392	0,538	0,373	1,03	0,708	0,750	0,521
Ташкент [15]	26	755	0,750	0,583	1,10	0,784	0,692	0,490
В.А. Казарян [16]	19	1132	0,549	0,439	1,451	1,032	1,040	0,681
Калининград [20]	3	62	1,032	0,825	0,484	0,316	0,981	0,682

СКО – среднее квадратичное отклонение.

СОО – среднее относительное отклонение.

Как видно из табл. 5, наиболее высокая точность достигается при использовании эмпирического локального УС (1)–(6), о чем писалось в [1, 2]. Однако следует учитывать ограничение $\rho/\rho_c \geq 2,0$, которое существенно сужает диапазон температур.

Уравнения Ли и Кеслера (8)–(12) приводят к неплохим результатам при прогнозировании плотности легких бензиновых фракций (вводилась коррекция по значению плотности ρ_4^{20} ; методика подробно изложена в [2]), однако ошибки резко возрастают для тяжелых фракций.



Гистограмма распределения ошибок расчета плотности сложных углеводородных смесей по обобщенному ФУС (15), (16)

Обобщенное ФУС (15), (16) характеризуется несколько меньшей точностью, чем локальное УС (1)–(6), однако точность прогнозного расчета плотности весьма высока для всех исследованных веществ и в отличие от локального уравнения состояния ФУС применимо в широкой области параметров состояния, включая фазовый переход «жидкость – газ». Наибольшие ошибки наблюдались для масел, но это объяс-

няется включением в анализ синтетических масел и масел с присадками, что не совсем корректно по отношению к рассматриваемым уравнениям. Величина среднего квадратичного отклонения по всему массиву из 6662 точек составила 0,72 %, а величина среднего относительного отклонения – 0,47 %. Полученный результат – на порядок лучше результатов, достигаемых применением кубических УС.

Список литературы

1. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, Г.Ф. Богатов, А.А. Герасимов. – М.: Изд-во МЭИ, 1999. – 372 с.
2. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства и фазовые равновесия газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, Г.А. Ланчаков. – М.: Издат. дом МЭИ, 2007. – 344 с.
3. Григорьев Б.А. Расчет термодинамических свойств и фазового равновесия газовых конденсатов на основе кубических и многоконстантных уравнений состояния / Б.А. Григорьев, Г.А. Ланчаков, А.А. Герасимов и др. // Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов: сб. ст. – В 2 ч. – Ч. 2. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – С. 138–149.
4. Lee B.I. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states / B.I. Lee, M.G. Kesler // *AICHE Journal*. – 1975. – V. 21, № 3. – P. 510–527.
5. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: справ. пособие; пер. с англ. / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд; под ред. Б.И. Соколова. – 3-е изд. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
6. Sun L. Universal equation of state for engineering application: algorithm and application / L. Sun, J.E. Ely // *Fluid Phase Equilibria*. – 2004. – V. 222–223. – P. 107–118.
7. Александров И.С. Фундаментальные уравнения состояния углеводородов нефти: автореф. дис. канд. техн. наук / И.С. Александров. – М., 2012. – 20 с.

8. Филиппов Л.П. Новые методы расчета свойств нефтепродуктов / Л.П. Филиппов // Инженерно-физический журнал. – 1984. – Т. 66. – № 6. – С. 964–974.
9. Kesler M.G. Improve prediction of enthalpy of functions / M.G. Kesler, B.I. Lee // Hydrocarbon Processing. – 1976. – V. 55, № 3. – P. 153–158.
10. Riazi M.R. Simplifi property predictions / M.R. Riazi, Th.E. Daubert // Hydrocarbon Processing. – 1980. – V. 59, № 3. – P. 115–116.
11. Ван-Нес К. Состав масляных фракций нефти и их анализ / К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1954. – 463 с.
12. Григорьев Б.А. Исследование теплофизических свойств нефтей, нефтепродуктов и углеводородов: дис. д-ра. техн. наук / Б.А. Григорьев. – Грозный: ГНИ, 1979. – 524 с.
13. Овчинников Н.А. Плотность нефтяных фракций и нефтепродуктов, полученных физическими и каталитическими процессами переработки нефти: дис. канд. техн. наук / Н.А. Овчинников. – Грозный, 1992. – 169 с.
14. Экспериментальное исследование теплофизических свойств стабильных газовых конденсатов и их фракций в жидкой фазе: отчет о НИР / Кубанский ГТУ; рук. Магомадов А.С. – Краснодар, 1994. – 171 с. – Тема № 112.04.14.
15. Муталибов А.А. Таблицы рекомендуемых справочных данных. Плотность газовых конденсатов и их фракций / А.А. Муталибов, В.В. Шубин, А.А. Абдурахманов и др. – М.: ВНИЦ МВ Госстандарта СССР, 1989. – 67 с. – Деп. в ГСССД Р307–89.
16. Казарян В.А. Теплофизические свойства индивидуальных углеводородов и газовых конденсатов / А.В. Казарян. – М.: Техника; ТУМА ГРУПП, 2002. – 448 с.
17. Рамазанова Э.Э. Плотность бензиновых фракций 105–140, 140–180, НК–140 °С нефти месторождений «Нефтяные камни им. 28 Апреля» в жидкой фазе / Э.Э. Рамазанова, Ш.Н. Насиров, А.А. Гусейнов и др. // Известия вузов. Нефть и газ. – 1991. – № 1. – С. 94–95.
18. Насиров Ш.Н. Плотность бензиновых фракций НК–62 °С, 62–85 °С, 85–105 °С нефти месторождений «Нефтяные камни им. 28 Апреля» в жидкой фазе / Ш.Н. Насиров, Э.Э. Рамазанова, А.А. Гусейнов и др. // Известия вузов. Нефть и газ. – 1991. – № 3. – С. 21–22.
19. Кучеров В.Г. Экспериментальные исследования теплофизических свойств и фазового поведения сложных углеводородных систем при высоком давлении: дис. д-ра. техн. наук / В.Г. Кучеров. – М., 2005. – 209 с.
20. Экспериментальное исследование термодинамических свойств и коэффициентов переноса газоконденсатов и легких фракций нефти в жидкой и паровой фазах: отчет о НИР / Калининградск. технич. ин-т рыбной пром-ти и хоз-ва; рук. Сафронов Г.А. – Калининград, 1993. – 107 с. – Тема № 93–57.1.1.