

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ, УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПЛАСТОВЫХ ФЛЮИДОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ

УДК 536.7

А.А. Герасимов, И.С. Александров, Б.А. Григорьев, Д.В. Люгай

Анализ точности расчета термодинамических свойств природных углеводородов и сопутствующих газов по обобщенным кубическим уравнениям состояния

Кубические уравнения состояния (КУС) широко используются для расчетов термодинамических свойств (ТДС) и фазовых равновесий различных веществ. Несмотря на свою простоту, КУС с определенными допущениями могут быть отнесены к классу фундаментальных уравнений состояния, так как описывают фазовый переход «жидкость – газ», удовлетворяют условиям критической точки и могут быть представлены в виде зависимости термодинамического потенциала от собственных переменных. Их интенсивно используют для расчета ТДС и фазовых равновесий углеводородов и углеводородных смесей как искусственных, так и природных – нефть, газовый конденсат, природный газ. На базе КУС разработаны и широко применяются в инженерно-технологической практике программные комплексы (Tempest, pVTx, Nysys, Eclipse и др.), позволяющие производить широкий спектр расчетов ТДС и фазовых равновесий. Однако основной недостаток КУС хорошо известен – низкая точность расчета ТДС, особенно в жидкой фазе. Исследования, направленные на повышение точности КУС, продолжают уже более 140 лет (с момента опубликования уравнения Ван-дер-Ваальса в 1873 г.), и интенсивность их не снижается. Основные усилия исследователей были направлены, как правило, на уточнение члена, учитывающего «притяжение». В результате разработаны как двухконстантные уравнения (уравнение Редлиха–Квонга [1] с его многочисленными модификациями, например описанные в работах [2, 3], уравнение Пенга–Робинсона [4]), а также трех- и четырехконстантные КУС (некоторые из них будут рассмотрены в данной статье). Библиография по КУС превышает тысячу наименований и продолжает расширяться. Доступные обзоры, характеризующие состояние проблемы до 1990 г., можно найти в отечественных изданиях [5, 6].

Наиболее широко и успешно КУС применяют в расчетах фазовых и химических равновесий. Точность расчетов сопоставима с многоконстантными уравнениями состояния, включая фундаментальные, а простота структуры КУС делает его привлекательным для работы и анализа. Поэтому и в настоящее время появляется достаточно много новых работ, посвященных повышению точности и универсальности расчетов прежде всего фазовых равновесий. Уточняются коэффициенты взаимодействия и анализируются правила комбинирования [7–10]. КУС также эффективно используют для расчета фазовых равновесий в области ретроградных явлений – наиболее сложной области для численных расчетов, и они являются удобным инструментом для проверки и отработки новых алгоритмов [11]. Однако данная статья посвящена анализу точности прогнозных расчетов ТДС углеводородов, входящих в состав нефти, газовых конденсатов и природного газа, а также сопутствующих газов и воды. Исследования в области повышения точности расчетов ТДС индивидуальных

Ключевые слова: уравнение состояния, термодинамические свойства углеводородов, сверхкритическая область, плотность, изобарная и изохорная теплоемкость.

Keywords: equation of state, thermodynamic properties, hydrocarbons, overcritical area, isobaric density, isochoric heat capacity.

веществ по КУС также все еще достаточно интенсивно проводятся, несмотря на ограниченный арсенал средств малокоэффициентного уравнения.

Кубические уравнения состояния

Рассмотрим наиболее современные исследования, посвященные рассматриваемой проблеме. В работе З. Дуана с соавторами [12] представлен новый вариант четырехкоэффициентного уравнения с новой зависимостью α -функции для более точного описания ТДС и фазовых равновесий. Сравнение выполнено для газов и легких углеводородов до пентана по данным о давлении насыщенных паров и плотности насыщенных жидкости и пара. В магистерской диссертации М. Атилхана [13] разработано новое индивидуальное четырехкоэффициентное КУС для описания коэффициента сжимаемости аргона в широком диапазоне температур и давлений. С целью повышения точности автор устанавливает сложную температурную зависимость всех четырех коэффициентов уравнения. В результате уравнение становится 27-коэффициентным. Точность расчетов анализируется только по коэффициенту сжимаемости аргона. М. Мозен-Ниа с соавторами [14] представили новое КУС, в котором модифицирован как член, учитывающий «притяжение», так и член, отвечающий за «отталкивание». При этом коэффициенты a и b считаются зависящими от приведенной температуры и фактора ацентричности ω . Е. Ниау с соавторами [15] основное внимание уделили уточнению температурной зависимости коэффициента $a(T_c)$ для более точного описания ТДС. Х. Хинойза-Гомес с соавторами [16] достигли повышения точности расчета ТДС по уравнению Пенга–Робинсона [4] за счет уточнения значений критических свойств и фактора ацентричности ω вещества, в результате чего уравнение перестало быть обобщенным. В работе А.А. Рабаха и С.А. Мохамеда [17] представлено трехкоэффициентное КУС, в котором все коэффициенты зависят от фактора ацентричности ω .

Анализу точности расчета ТДС индивидуальных веществ по обобщенным уравнениям состояния (и прежде всего кубическим) посвящен подробный обзор Ф. Абдоллахи-Демнеха с соавторами [18]. В этой работе представлены результаты сравнения расчетных значений давления насыщенных паров, плотности насыщенных жидкой и газовой фазах, изобарной те-

плоемкости жидкой фазы на линии насыщения, а также энтальпии и энтропии испарения для 102 индивидуальных веществ, представляющих различные группы, по 23 обобщенным уравнениям состояния. Сравнение производилось с экспериментальными данными, поэтому диапазон температур был различен. Не вдаваясь в подробности анализа работы [18], можно сделать вывод о том, что наиболее надежными КУС для прогнозных расчетов комплекса ТДС являются уравнения Пенга–Робинсона [4] и Пателя–Тейя [19]. При этом более сложные модификации этих уравнений в целом по комплексу свойств не намного повышают точность расчетов, а иногда и снижают ее. Поэтому далее приведем анализ наиболее известных и надежных КУС, которые в литературе и пакетах прикладных программ рекомендуются для прогнозных расчетов ТДС и фазовых равновесий. В табл. 1 представлены отобранные для анализа обобщенные КУС и их коэффициенты.

Данные о термодинамических свойствах веществ и результаты сравнения

Для объективной оценки точности расчета ТДС в широком диапазоне параметров состояния сравнение производилось не с экспериментальными данными, количество которых и диапазон измерения для разных веществ различны, а с расчетными значениями, полученными по надежным фундаментальным уравнениям состояния (ФУС) [21–26]. Используемые ФУС были выведены в последние годы в результате обработки наиболее надежных разнородных экспериментальных данных о ТДС технически важных веществ с применением современных эффективных алгоритмов, обеспечивающих правильное поведение производных термодинамических величин, хорошие интерполяционные и экстраполяционные свойства.

Данные о плотности, изобарной и изохорной теплоемкостях были рассчитаны на изобарах $0,1p_c$, $0,5p_c$, $0,8p_c$, $1,1p_c$, $1,5p_c$, $3,0p_c$, $10p_c$, $30p_c$ в диапазоне температур от линии плавления до 700 К. Сравнение производилось отдельно по областям:

- жидкая фаза (Ж) – от линии плавления при $T < T_c$;
- газовая фаза (Г) – от линии насыщения при $T < T_c$;
- сверхкритический флюид (Ф) – $T \geq T_c$.

Из анализа исключалась критическая область, которая была ограничена диапазонами

Таблица 1

Наиболее известные и надежные кубические уравнения состояния, рекомендуемые для прогнозных расчетов ТДС и фазовых равновесий

Уравнение состояния	Параметры
<p><i>Соавга–Редлиха–Квонга (СРК) [2]:</i> стандартная форма: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)}$; каноническая форма: $Z^3 - Z^2 + (A-B-B^2)Z - AB = 0$</p>	$a = 0,42747R^2 \frac{T_c^2}{P_c}$; $b = 0,08664R \frac{T_c}{P_c}$; $\alpha = [1 + (0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2$ (для водорода $\alpha = 1,202\exp(-0,30288T_r)$); $A = a\alpha \frac{P}{R^2 T^2}$; $B = b \frac{P}{RT}$
<p><i>Пенга–Робинсона (ПР) [4]:</i> стандартная форма: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)}$; каноническая форма: $Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$</p>	$a = 0,45724R^2 \frac{T_c^2}{P_c}$; $b = 0,07780R \frac{T_c}{P_c}$; $\alpha = [1 + (0,37464 + 1,542261\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2$ (для водорода $\alpha = 1,202\exp(-0,30288T_r)$); $A = a\alpha \frac{P}{R^2 T^2}$; $B = b \frac{P}{RT}$
<p><i>Пателя–Тейя (ПТ) [19]:</i> стандартная форма: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)+c(V-b)}$; каноническая форма: $Z^3 + (C-1)Z^2 + (A-2BC-B^2-B-C)Z + (B^2C+BC-AB) = 0$</p>	$a = \Omega_a R^2 \frac{T_c^2}{P_c}$; $b = \Omega_b R \frac{T_c}{P_c}$; $c = \Omega_c R \frac{T_c}{P_c}$; $A = a\alpha \frac{P}{R^2 T^2}$; $B = b \frac{P}{RT}$; $C = c \frac{P}{RT}$; $\Omega_a = 3\zeta^2 + 3(1-2\zeta)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta$; $\Omega_b^3 + (2-3\zeta)\Omega_b^2 + 3\zeta^2\Omega_b - \zeta^3 = 0, \Omega_b = \min\{\Omega_b\} > 0$; $\Omega_c = 1 - 3\zeta$; $\zeta = 0,329032 - 0,076799\omega + 0,0211947\omega^2$

Окончание таблицы 1

Уравнение состояния	Параметры
<p>Харменса–Кнаппа (ХК) [20]: стандартная форма: $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2 + bcV - b^2(c-1)};$ каноническая форма: $Z^3 + (Bc - B - 1)Z^2 + [A + B^2(1 - 2c) - Bc]Z + [B^3(c - 1) + B^2(c - 1) - AB] = 0$</p>	$a = \Omega_a R^2 \frac{T_c^2}{P_c};$ $b = \Omega_b R \frac{T_c}{P_c};$ $c = 1 + \frac{1 - 3\zeta}{\beta\zeta};$ $A = a\alpha \frac{P}{R^2 T^2};$ $B = b \frac{P}{RT};$ $\Omega_a = 1 - 3\zeta + 3\zeta^2 + \beta\zeta(3 - 6\zeta + \beta\zeta);$ $\Omega_b = \zeta\beta;$ $\alpha = [1 + E(1 - T_r^{0,5}) - F(1 - T_r^{-1})]^2$ <p>(при $\omega \leq 0,2$ $E = 0,50 + 0,27767\omega + 2,17225\omega^2$, $F = -0,022 + 0,338\omega - 0,845\omega^2$; при $\omega > 0,2$ $E = 0,41311 + 1,14657\omega$, $F = 0,0118$); $\beta = 0,10770 + 0,76405\zeta - 1,24282\zeta^2 + 0,96210\zeta^3$; $\zeta = 0,3211 - 0,080\omega + 0,0384\omega^2$</p>
<p>Брусиловского (Б) [6]: стандартная форма: $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{(V+c)(V+d)};$ каноническая форма: $Z^3 + (C + D - B - 1)Z^2 + (A - BC + CD - BD - D - C)Z - (BCD + CD + AB) = 0$</p>	$a = \frac{\alpha R^2 T_c^2 [1 + \Psi(1 - T_r^{0,5})]^2}{P_c};$ $b = \frac{\beta RT_c}{P_c};$ $c = \frac{\sigma RT_c}{P_c};$ $d = \frac{\delta RT_c}{P_c};$ $\alpha = \Omega_c^3;$ $\beta = Z_c^* + \Omega_c - 1;$ $\delta = -Z_c^* + \Omega_c [0,5 - (\Omega_c - 0,75)^{0,5}];$ $\sigma = -Z_c^* - \Omega_c [0,5 - (\Omega_c - 0,75)^{0,5}];$ $Z_c^* = 0,3357 - 0,0294\omega;$ $\Psi = 1,050 + 0,105\omega + 0,482\omega^2 \text{ при } \omega < 0,4489;$ $\Psi = 0,429 + 1,004\omega + 1,561\omega^2 \text{ при } \omega \geq 0,4489;$ $A = a \frac{P}{R^2 T^2};$ $B = b \frac{P}{RT};$ $C = c \frac{P}{RT};$ $D = d \frac{P}{RT};$ <p>для углеводородов C_{5+} $\Omega_c = 0,75001$, для газов см. [6]</p>

параметров $0,5 \leq \rho/\rho_c \leq 1,5$ (по плотности) и от линии насыщения до $T/T_c \leq 1,05$ (по температуре). Ошибки расчета ТДС по ФУС могут быть оценены следующими значениями: плотность жидкой фазы – 0,1–0,2 %; плотность газовой фазы – 0,1–0,3 %; плотность сверхкритического флюида – 0,2–0,4 %; теплоемкость во всех областях – 0,5–1,5 %, при этом большие значения ошибок наблюдаются вблизи линии насыщения при давлениях $0,5p_c$ и $0,8p_c$ и в области максимумов теплоемкости на изобарах $1,1p_c$ и $1,5p_c$.

В табл. 2 представлены перечень веществ, для которых произведена проверка, литературный источник ФУС, а также молярная масса вещества M , критическая температура T_c , крити-

ческое давление p_c , критическая плотность ρ_c , температура тройной точки T_{tr} и фактор ацентричности ω . В табл. 3–5 отражены значения средних относительных отклонений (СОО) ТДС, рассчитанных по ФУС и КУС. Величина СОО определялась по формуле

$$COO = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Y(KUC)_i - Y(FUC)_i|}{Y(FUC)_i}, \%$$

где $Y(KUC)_i$ – ТДС, рассчитанное по КУС; $Y(FUC)_i$ – ТДС, рассчитанное по ФУС; N – число точек в массиве.

Выполненные расчеты позволяют сделать следующие выводы. Сколь-нибудь надежный расчет ТДС жидкой фазы водорода и воды не может быть выполнен по обобщенным КУС.

Таблица 2

Основные характеристические константы исследуемых веществ [21–26]

Вещество	M , г/моль	T_c , К	p_c , МПа	ρ_c , моль/л	T_{tr} , К	ω
Водород [21]	2,0159	33,145	1,2964	15,508	13,957	-0,219
Аргон [21]	39,948	150,69	4,863	13,407	83,806	-0,0022
Кислород [21]	31,999	154,58	5,043	13,630	54,361	0,0222
Азот [21]	28,013	126,19	3,3958	11,184	63,15	0,0372
Диоксид углерода [21]	44,01	304,13	7,3773	10,625	216,59	0,22394
Сероводород [21]	34,081	373,10	9,00	10,19	187,7	0,1005
Диоксид серы [21]	64,064	430,64	7,884	8,195	197,7	0,2557
Вода [21]	18,015	647,10	22,064	17,874	273,16	0,3443
Метан [21]	16,043	190,56	4,5992	10,139	90,634	0,01142
Этан [21]	30,069	305,32	4,8722	6,8569	90,368	0,0995
Пропан [21]	44,096	369,89	4,2512	5,000	85,525	0,1521
н-Бутан [21]	58,122	425,13	3,796	3,9228	134,90	0,201
Изобутан [21]	58,122	407,81	3,629	3,8798	113,73	0,184
н-Пентан [21]	72,149	469,6	3,370	3,2156	143,47	0,251
Изопентан [21]	72,149	460,35	3,378	3,271	112,65	0,2274
Неопентан [21]	72,149	433,74	3,196	3,270	256,60	0,1961
н-Гексан [21]	86,175	507,82	3,034	2,7059	177,83	0,299
н-Гептан [21]	100,20	540,13	2,736	2,3153	182,55	0,349
н-Октан [21]	114,23	569,32	2,497	2,0564	216,37	0,395
н-Нонан [22]	128,26	594,55	2,281	1,810	219,7	0,4433
н-Декан [21]	142,28	617,7	2,103	1,640	243,5	0,4884
н-Ундекан [23]	156,31	638,8	1,9904	1,5149	247,54	0,539
н-Додекан [24]	170,33	658,1	1,817	1,330	263,6	0,574
н-Тридекан [24]	184,36	675,2	1,6996	1,2822	267,78	0,623
Бензол [21]	78,112	562,02	4,9073	3,901	278,67	0,2110
Толуол [21]	92,138	591,75	4,1263	3,169	178,00	0,2657
Этилбензол [25]	106,165	617,10	3,6099	2,7315	178,19	0,3025
о-Ксилол [26]	106,165	630,26	3,7423	2,6986	247,99	0,31204
м-Ксилол [26]	106,165	617,0	3,5502	2,6835	225,31	0,3266
п-Ксилол [26]	106,165	616,17	3,5440	2,6939	286,41	0,32489
Циклопентан [21]	70,133	511,72	4,5712	3,820	179,7	0,2010
Циклогексан [21]	84,161	553,64	4,075	3,2438	279,47	0,20926
Метилциклогексан [21]	98,186	572,2	3,470	2,720	146,7	0,2340

Таблица 3

Средние относительные отклонения значений плотности от рассчитанных по КУС и ФУС

Вещество	СРК [2]			ПР [4]			ПТ[19]			КХ [20]			Б [6]		
	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф
Водород	15,3	5,0	1,4	20,5	1,6	2,0	11,1	3,0	0,7	–	–	–	13,5	23,5	3,1
Аргон	3,6	0,6	0,9	9,5	1,3	2,6	3,6	0,5	0,8	5,0	0,5	1,4	5,0	2,7	3,7
Кислород	2,5	0,6	1,1	10,0	1,1	2,6	3,0	0,4	0,9	5,2	0,5	1,6	4,4	2,1	3,4
Азот	3,1	0,5	0,8	9,9	1,6	2,5	3,6	0,4	1,0	5,5	0,9	1,8	11,4	2,0	0,5
Диоксид углерода	9,8	1,1	2,7	4,1	0,7	2,0	3,5	0,4	1,9	4,6	0,9	2,6	5,5	0,8	2,5
Сероводород	5,0	0,9	2,0	7,2	0,8	3,0	2,7	0,5	1,7	5,0	0,6	2,4	1,2	1,1	2,4
Диоксид серы	12,0	1,7	3,9	2,1	0,7	2,0	2,4	0,7	2,5	3,2	0,7	3,2	4,3	0,9	5,0
Вода	28,7	2,6	17,1	19,9	1,5	12,5	19,0	1,4	13,3	16,2	1,3	14,2	20,9	2,2	15,2
Метан	3,3	0,6	1,1	9,2	1,0	2,7	3,3	0,5	1,0	4,9	0,4	1,5	5,5	1,0	0,7
Этан	5,1	0,6	1,9	7,1	1,0	2,9	2,3	0,4	1,6	4,8	0,7	2,3	3,6	0,9	1,2
Пропан	6,8	0,7	2,4	5,4	0,9	2,9	2,4	0,4	2,2	4,5	0,7	3,0	3,3	0,6	2,0
n-Бутан	7,8	1,1	2,8	4,6	0,7	3,0	2,4	0,5	2,7	5,0	0,7	3,5	2,2	0,7	2,8
Изобутан	7,7	0,7	2,9	4,9	0,9	2,1	2,5	0,5	2,0	4,8	0,8	2,6	3,0	0,3	4,9
n-Пентан	9,9	1,3	3,8	3,0	0,5	3,1	2,4	0,5	3,2	4,3	0,6	4,0	2,7	0,6	4,8
Изопентан	11,1	1,4	3,4	4,0	0,6	3,2	2,8	0,5	3,1	5,0	0,7	4,0	2,9	0,3	5,0
Неопентан	7,1	1,0	3,2	6,1	0,6	3,7	4,2	0,3	1,7	6,3	0,6	4,5	4,6	0,3	5,6
n-Гексан	8,4	0,6	4,8	2,4	0,6	3,3	2,4	0,6	3,6	4,3	0,7	4,7	2,8	0,8	4,8
n-Гептан	12,9	1,3	5,9	2,8	0,6	3,0	2,4	0,6	3,5	3,6	0,8	5,2	3,6	0,9	5,0
n-Октан	14,1	1,8	6,7	3,7	0,8	3,2	2,4	0,7	4,1	3,5	0,8	5,7	4,1	1,3	4,8
n-Нонан	15,5	1,8	8,6	5,2	0,8	3,6	2,7	0,5	4,0	3,4	0,5	6,3	4,7	1,5	5,8
n-Декал	16,6	2,5	7,9	6,3	1,2	3,5	2,6	0,9	5,0	3,2	0,9	6,1	4,3	2,0	5,3
n-Ундекан	16,0	3,3	9,7	5,9	1,9	4,2	2,9	1,1	5,6	4,3	0,9	7,4	3,6	2,6	7,5
n-Додекан	18,3	3,4	12,0	8,5	2,1	5,9	4,1	1,1	7,9	3,0	0,7	8,5	3,5	2,6	8,7
n-Тридекан	20,7	0,7	14,1	11,3	0,8	8,3	6,7	1,8	11,5	2,9	2,1	9,5	3,9	0,7	8,7
Бензол	9,1	1,0	4,6	4,0	0,7	3,5	2,4	0,5	3,7	4,5	0,7	5,1	2,9	0,3	5,9
Толуол	11,4	2,2	6,4	2,3	0,8	3,2	2,4	1,0	4,1	3,2	0,7	6,0	3,3	1,6	6,5
Этилбензол	13,0	2,0	7,9	2,9	0,7	3,8	2,9	0,7	4,6	2,9	0,6	6,5	4,1	1,4	7,2
o-Ксилол	12,0	1,5	7,9	2,1	0,6	4,0	2,1	0,6	4,8	3,6	0,6	6,7	3,3	1,0	7,0
m-Ксилол	13,7	1,7	8,4	3,4	0,6	4,3	2,9	0,5	5,4	2,8	0,6	7,5	4,5	1,2	7,5
p-Ксилол	13,3	2,4	8,7	2,7	1,1	4,1	2,3	1,0	5,3	3,3	0,7	7,3	4,4	1,9	7,8
Циклопентан	5,3	0,5	3,9	6,8	1,0	3,3	4,0	1,2	3,4	7,2	0,9	5,1	4,1	1,5	6,2
Циклогексан	7,3	2,2	3,7	5,5	1,2	4,5	3,4	0,8	4,4	6,1	1,2	5,3	3,6	0,4	5,4
Метилциклогексан	9,0	1,3	5,1	3,2	0,6	3,5	2,4	0,6	3,8	4,2	0,7	5,4	2,4	0,6	6,1
По всему массиву*	10,0	1,4	5,1	5,3	0,9	3,5	3,0	0,7	3,6	4,3	0,7	4,7	4,0	1,2	5,0

* Результаты для водорода и воды не учитывались.

Таблица 4

Средние относительные отклонения значений изобарной теплоемкости от рассчитанных по КУС и ФУС

Вещество	СРК [2]			ПР [4]			ПТ[19]			КХ [20]			Б [6]		
	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф
Водород	90,6	15,1	1,5	45,5	9,5	0,8	83,4	13,8	1,3	–	–	–	461	166	60,0
Аргон	9,0	10,6	1,1	7,8	11,1	1,1	8,0	11,1	1,2	11,6	10,5	3,1	132	65,5	9,1
Кислород	6,1	8,9	1,0	7,2	9,2	1,0	5,8	9,3	1,2	13,2	8,8	2,8	124	41,6	7,2
Азот	6,9	9,2	0,7	7,3	9,6	1,4	6,5	9,6	0,9	8,9	9,1	2,1	7,8	13,0	4,5
Диоксид углерода	8,7	11,0	2,2	9,0	11,1	2,2	8,8	11,1	2,4	8,4	11,0	5,8	14,0	10,0	7,8
Сероводород	6,4	9,0	2,4	7,2	9,2	2,6	6,4	9,2	2,7	6,2	9,0	6,9	7,9	9,2	8,6
Диоксид серы	7,6	13,3	3,4	8,7	13,3	3,7	8,5	13,3	4,3	6,3	13,2	6,2	61,6	6,3	10,6
Вода	17,4	22,3	16,1	13,4	22,4	16,2	13,5	22,3	16,6	17,2	22,3	28,9	77,9	17,9	22,8
Метан	8,0	8,8	1,0	5,6	9,2	1,1	6,9	9,2	1,2	8,6	8,7	2,9	7,9	9,8	4,3
Этан	4,9	6,6	1,2	6,7	6,8	1,3	5,4	6,8	1,4	4,1	6,6	3,8	9,4	5,0	4,4
Пропан	5,5	5,1	1,4	7,4	5,2	1,5	6,4	5,2	1,8	4,8	5,1	4,5	4,5	5,1	4,2
n-Бутан	4,4	4,6	1,3	5,6	4,6	1,4	5,1	4,6	1,7	2,6	4,5	3,9	3,8	4,8	4,6
Изобутан	4,9	4,0	1,3	6,4	4,0	1,4	5,8	4,0	1,7	3,7	3,9	3,8	51,8	2,6	4,5
n-Пентан	4,6	3,8	1,7	5,9	3,8	1,9	5,6	3,8	2,5	2,6	3,8	5,5	34,7	1,0	4,4

Окончание таблицы 4

Вещество	СРК [2]			ПР [4]			ПТ[19]			КХ [20]			Б [6]		
	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф
Изопентан	3,2	3,8	1,4	7,7	3,7	1,6	7,2	3,7	2,0	2,5	3,7	4,5	40,0	1,3	4,2
Неопентан	6,2	3,7	1,1	3,9	2,7	1,3	3,7	2,7	1,7	3,2	2,7	4,1	27,4	2,2	4,0
н-Гексан	3,4	2,7	1,8	4,2	3,8	2,0	4,1	3,8	2,4	2,3	3,8	4,9	26,7	1,3	4,6
н-Гептан	3,9	3,0	1,1	4,8	3,0	1,3	4,9	2,9	1,7	3,1	2,9	4,0	20,4	1,2	4,0
н-Октан	3,5	3,5	2,2	4,3	3,5	2,4	4,4	3,4	3,0	3,2	3,4	5,8	16,1	2,2	4,8
н-Нонан	3,3	2,3	1,3	4,1	2,2	1,6	4,3	2,2	2,1	3,1	2,1	4,4	13,1	1,3	4,6
н-Декан	3,1	3,8	3,4	3,8	3,8	3,7	4,1	3,8	4,8	3,0	3,7	7,7	16,3	2,7	6,0
н-Ундекан	3,1	3,8	2,6	4,2	3,9	2,8	4,4	3,7	4,7	3,1	3,7	6,8	19,1	2,5	5,4
н-Додекан	3,0	2,8	2,7	4,2	3,0	2,9	4,6	2,8	6,1	3,2	2,7	8,5	19,8	1,2	4,8
н-Тридекан	3,1	0,2	0,7	3,9	0,3	0,7	6,0	0,2	6,7	3,0	0,1	7,3	25,3	1,6	2,4
Бензол	5,4	3,9	2,5	6,2	3,9	2,8	5,9	3,9	3,4	4,9	3,9	6,9	30,3	1,5	6,7
Толуол	5,6	4,3	2,8	6,9	4,3	3,1	6,7	4,3	4,1	3,8	4,3	7,6	31,3	1,3	6,4
Этилбензол	5,2	3,9	2,3	6,5	3,9	2,6	6,4	3,9	3,0	3,3	3,9	5,6	26,1	1,6	5,9
о-Ксилол	3,2	2,3	1,8	3,7	2,2	2,0	3,7	2,2	2,5	2,3	2,2	7,0	23,8	0,9	6,9
м-Ксилол	3,5	3,4	2,9	4,5	3,4	3,2	4,5	3,4	4,0	2,5	3,4	7,6	24,5	1,4	6,7
п-Ксилол	3,1	3,1	2,6	3,6	3,1	2,9	3,6	3,0	3,8	2,6	3,0	7,6	23,6	1,1	6,6
Циклопентан	3,9	3,8	1,7	6,0	4,8	1,9	5,4	4,8	2,4	2,6	4,8	5,4	41,4	0,7	5,0
Циклогексан	4,5	4,8	3,5	4,7	3,8	3,8	4,4	3,8	4,2	3,5	3,8	6,2	25,1	1,8	6,4
Метилциклогексан	6,1	2,4	1,0	7,4	2,4	1,2	7,1	2,4	1,6	3,4	2,3	4,2	28,5	1,7	3,9
По всему массиву*	4,9	5,1	1,9	5,8	5,1	2,1	5,6	5,1	2,8	4,5	5,0	5,4	30,2	6,6	5,6

* Результаты для водорода и воды не учитывались.

Таблица 5

**Средние относительные отклонения значений изохорной теплоемкости
от рассчитанных по КУС и ФУС**

Вещество	СРК [2]			ПР [4]			ПТ[19]			КХ [20]			Б [6]		
	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф
Водород	15,4	7,8	0,8	8,7	8,4	1,4	22,2	7,6	0,9	–	–	–	384	14,0	10,7
Аргон	6,6	14,1	2,7	3,4	14,7	2,0	6,4	14,1	2,9	10,4	14,9	6,0	133	4,9	5,4
Кислород	5,6	9,5	2,5	3,3	9,9	2,0	5,1	9,5	2,7	10,5	9,9	4,9	123	4,1	3,3
Азот	5,6	10,8	2,0	2,5	11,3	2,4	5,0	10,9	2,1	3,9	11,2	3,4	4,9	11,9	1,9
Диоксид углерода	4,0	12,2	4,4	2,8	12,5	3,8	2,5	12,4	4,5	3,3	12,3	7,5	4,8	12,4	2,8
Сероводород	2,0	8,6	3,6	4,5	8,9	3,5	2,2	8,7	4,1	1,7	8,7	7,7	11,0	9,4	6,1
Диоксид серы	3,6	13,1	4,2	2,1	13,4	4,8	1,7	13,3	5,9	4,8	13,3	4,2	46,7	11,6	3,7
Вода	1,3	22,2	20,8	5,5	22,5	22,5	15,6	22,5	25,5	12,1	22,5	19,8	27,5	21,2	19,5
Метан	6,0	8,5	1,8	2,6	8,7	1,4	5,7	8,6	1,9	4,8	8,9	4,2	3,2	9,0	1,7
Этан	7,9	5,8	2,0	3,9	6,0	1,8	6,4	5,9	2,2	8,3	5,9	4,3	9,3	6,0	1,5
Пропан	7,4	3,7	2,0	4,1	3,8	1,7	5,7	3,7	2,2	14,2	3,7	4,0	7,3	3,9	1,3
н-Бутан	6,9	2,9	1,6	4,5	3,0	1,5	5,3	2,9	1,8	9,8	2,9	3,0	5,5	3,1	1,3
Изобутан	7,2	2,7	1,2	4,7	2,8	1,2	5,7	2,8	1,6	11,6	2,8	2,1	52,1	2,0	1,4
н-Пентан	5,3	2,1	1,5	3,9	2,2	1,3	4,2	2,2	1,6	7,5	2,2	3,0	33,5	1,7	1,7
Изопентан	6,7	2,1	1,5	4,4	2,4	1,4	4,7	2,3	1,7	9,4	2,3	2,8	43,3	1,8	1,8
Неопентан	5,6	2,3	1,5	2,8	1,8	1,3	3,3	1,8	1,6	4,0	1,8	2,9	17,0	1,3	1,8
н-Гексан	4,0	1,7	1,7	5,1	2,1	1,6	5,2	2,1	1,9	7,7	2,1	2,7	26,4	1,8	1,9
н-Гептан	4,6	1,7	1,5	3,3	1,8	1,4	3,2	1,8	1,6	5,3	1,8	2,3	20,3	1,6	1,6
н-Октан	4,0	1,6	1,7	2,8	1,7	1,6	2,6	1,7	1,9	4,2	1,7	2,2	14,9	1,5	1,7
н-Нонан	4,7	1,0	1,5	3,5	1,1	1,4	3,2	1,1	1,6	4,7	1,1	2,0	13,9	1,0	1,5
н-Декан	5,2	1,5	2,0	4,1	1,6	2,0	3,8	1,6	2,2	5,0	1,6	2,2	15,8	1,4	2,0
н-Ундекан	4,7	2,2	2,0	3,1	2,2	2,0	3,1	2,2	2,4	4,5	2,2	2,3	17,8	2,0	2,1
н-Додекан	4,1	1,7	1,8	2,7	1,8	1,8	2,5	1,8	2,3	3,8	1,8	2,2	17,8	1,6	1,9
н-Тридекан	3,4	0,2	1,3	2,0	0,3	0,9	1,8	0,3	1,0	3,1	0,3	2,2	21,0	6,8	2,2
Бензол	3,8	2,3	2,3	2,4	2,4	2,2	2,8	2,4	2,6	4,2	2,4	3,7	23,4	1,8	2,9
Толуол	4,8	2,3	2,5	3,1	2,3	2,4	3,3	2,3	2,9	7,0	2,3	3,5	32,6	1,9	2,9
Этилбензол	4,3	2,4	2,3	2,7	2,5	2,3	2,8	2,5	2,7	6,7	2,5	2,9	28,7	2,2	2,5
о-Ксилол	6,5	1,1	1,8	5,0	1,1	1,7	5,1	1,1	1,8	7,1	1,1	3,5	22,9	1,0	2,2
м-Ксилол	5,7	2,2	2,5	4,1	2,3	2,5	4,1	2,3	2,9	6,5	2,3	3,1	24,1	2,0	2,7

Окончание таблицы 5

Вещество	СРК [2]			ПР [4]			ПТ[19]			КХ [20]			Б [6]		
	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф	Ж	Г	Ф
п-Ксилол	6,4	1,4	1,7	5,0	1,4	1,7	5,0	1,4	1,9	6,4	1,4	2,2	19,9	1,2	1,9
Циклопентан	5,1	2,6	1,9	3,8	2,3	1,8	4,6	2,2	2,1	8,4	2,2	3,2	41,1	1,6	2,4
Циклогексан	6,0	2,2	2,6	3,8	2,6	8,6	4,2	2,6	2,8	5,3	2,6	3,4	20,9	2,2	3,0
Метилциклогексан	5,4	1,3	1,1	4,4	1,3	1,0	4,6	1,3	1,2	6,7	1,3	2,2	32,2	1,0	1,5
По всему массиву*	5,3	4,1	2,1	3,6	4,3	1,9	4,1	4,2	2,3	6,5	4,2	3,4	28,7	3,5	2,3

* Результаты для водорода и воды не учитывались.

Уравнения должны быть индивидуальными. Именно поэтому при расчете СОО для всего массива авторы исключили результаты для водорода и воды. Наиболее надежными следует признать уравнения Пателя–Тейя [19] и Пенга–Робинсона [4]. Уравнение Соава–Редлиха–Квонга [2] не рекомендуется применять для расчета плотности жидкой фазы, а уравнение Брусиловского [6] – для расчета теплоемкости жидкой фазы. Также следует учитывать, что нижняя граница применимости КУС Брусиловского [6] составляет 200 К, поэтому для веществ с более низкой температурой плавления ошибки расчета ТДС в этом диапазоне будут возрастать. Уравнение Харменса–Кнаппа неприменимо для расчета ТДС водорода из-за отрицательного значения величины под кор-

нем. Наибольшая точность достигается при расчете плотности газовой фазы и теплоемкости сверхкритического флюида по всем проанализированным здесь КУС.

Еще раз следует обратить внимание, что в данной работе рассматриваются только обобщенные КУС применительно к расчету комплекса важнейших ТДС. Существует достаточно много способов уточнения КУС, например введение шифт-параметра [27], введение и уточнение температурных функций [12, 13, 15], коррекция критических свойств и фактора ацентричности ω [16] и др., но при таких подходах теряется преимущество обобщенного уравнения, рекомендуемого для расчета ТДС малоизученных веществ.

Список литературы

1. Redlich O. On the thermodynamics of solutions: V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions / O. Redlich, J.N.S. Kwong // Chem. review. – 1949. – V. 44, № 1. – P. 233–244.
2. Soave G.S. Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state / G.S. Soave // Chem. eng. science. – 1972. – V. 27. – P. 1197–1203.
3. Graboski M.S. A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1: Hydrocarbon systems / M.S. Graboski, T.E. Daubert // Ind. eng. chem. process des. dev. – 1978. – V. 17. – P. 443–448; 2: Systems containing CO₂, H₂S, N₂ and CO // Ind. eng. chem. process des. dev. – 1979. – V. 18. – P. 300–306.
4. Peng D.-Y. A new two-constant equation of state / D.-Y. Peng, D.B. Robinson // Ind. eng. chem. fundamen. – 1976. – V. 15. – P. 59–64.
5. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 ч.: пер. с англ. / С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – Ч. 1. – 304 с.; Ч. 2. – 360 с.
6. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 575 с.
7. Jaubert J.-N. Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent kij calculated through a group contribution method) to systems containing aromatic compounds / J.-N. Jaubert, S. Vitu, F. Mutelet et al. // Fluid phase equilibria. – 2005. – V. 237. – P. 193–211.
8. Vitu S. Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent kij calculated through a group contribution method) to systems containing naphthenic compounds / S. Vitu, J.-N. Jaubert, F. Mutelet // Fluid phase equilibria. – 2006. – V. 243. – P. 9–28.
9. Valderrama J.O. The state of the cubic equations of state / J.O. Valderrama // Ind. eng. chem. res. – V. 42, № 8. – P. 1603–1618.

10. Wei Ya.S. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria / Ya.S. Wei, R.J. Sadus // *AIChE journal*. – 2000. – V. 46, № 1. – P. 169–196.
11. Taraf R. Direct prediction of cricondentherm and cricondenbar coordinates of natural gas mixtures using cubic equation of state / R. Traft, R. Behbahani, M. Moshfeghian // *Int. j. thermophys.* – 2008. – V. 29. – P. 1954–1967.
12. Duan Z. A new cubic equation of state and its applications to the modeling of vapor-liquid equilibria and volumetric properties of natural fluids / Z. Duan, J. Hu // *Geochimica et cosmochimica acta*. – 2004. – V. 68, № 14. – P. 2997–3009.
13. Atilhan M. A new cubic equation of state: a thesis / M. Atilhan // *Master of science*. – Texas A&M University, 2004. – 136 p.
14. Mohsen-Nia M. A cubic hard-core equation of state / M. Mohsen-Nia, H. Modarress, G.A. Mansoori // *Fluid phase equilibria*. – 2006. – V. 206. – P. 27–39.
15. Neau E. The Soave, Twu and Boston–Mathias alpha functions in cubic equations of state. P. II. Modeling of thermodynamic properties of pure compounds / E. Neau, O. Hernandez-Garduza // *Fluid phase equilibria*. – 2009. – V. 276. – P. 156–164.
16. Hinojosa-Gomez H. A modification to the Peng–Robinson – fitted equation of state for pure substances / H. Hinojosa-Gomez, J.F. Barragan-Aroche, E.R. Bazua-Rueda // *Fluid phase equilibria*. – 2010. – V. 298. – P. 12–23.
17. Rabah A.A. A new three parameter cubic equation of state / A.A. Rabah, S.A. Mohamed // *Chemistry and chemical engineering*. – 2010. – V. 17, № 2. – P. 177–184.
18. Abdollahi-Demneh F. Comparison of the prediction power of 23 generalized equations of state. P. I. Saturated thermodynamic properties of 102 pure substances / F. Abdollahi-Demneh, M.A. Moosavian, M.M. Montazer-Rahmati et al. // *Fluid phase equilibria*. – 2010. – V. 288. – P. 67–82.
19. Patel N.C. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures / N.C. Patel, A.S. Teja // *Chem. eng. science*. – 1981. – V. 37. – P. 463–473.
20. Harmens A. Three-parameter cubic equation of state for normal substances / A. Harmens, H. Knapp // *Ind. eng. fundamen.* – 1980. – V. 19. – P. 291–294.
21. Lemmon E.W. NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties – REFPROP, Version 9.1: standard reference data program / E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden; National Institute of Standards and Technology. – Gaithersburg, 2013.
22. Александров И.С. Термодинамические свойства технически важных углеводородов. Нормальный нонан / И.С. Александров, А.А. Герасимов // *Известия КГТУ*. – 2013. – № 29. – С. 231–240.
23. Александров И.С. Применение фундаментальных уравнений состояния для расчета термодинамических свойств нормального ундекана / И.С. Александров, А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев // *Теплоэнергетика*. – 2011. – № 8. – С. 67–74.
24. Григорьев Б.А. Фундаментальные уравнения состояния н-додекана и н-тридекана / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров // *Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина*. – 2012. – № 2 (267). – С. 101–119.
25. Александров И.С. Фундаментальное уравнение состояния этилбензола в диапазоне температур от тройной точки до начала термической диссоциации при давлениях до 100 МПа / И.С. Александров // *Известия КГТУ*. – 2011. – № 21. – С. 127–136.
26. Александров И.С. Фундаментальные уравнения состояния о-м-п-ксилолов / И.С. Александров, А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев // *Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России*. – 2012. – № 1. – С. 48–62.
27. Jhavery B.S. Three-parameter modification of the Peng–Robinson of state to improve volumetric predications / B.S. Jhavery, G.K. Youngren // *SPE reservoir engineering*. – 1988. – V. 3, № 3 (August). – P. 1033–1040.