

М. А. Травичев, Э. Р. Валиев, Р. М. Валеев,  
В. А. Фафурин

## АНАЛИЗ РАСЧЕТНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

*Ключевые слова:* сжиженный углеводородный газ, плотность, расчетный метод.

*В данной работе проведен анализ результатов расчетного метода определения плотности сжиженных углеводородных газов различного компонентного состава и показателей точности этого метода относительно экспериментальных данных.*

*Keywords:* liquefied petroleum gas, density, calculation method.

*In this paper was made an analysis of the results of the calculation method of determining the density of liquefied petroleum gases of different compositional and also accuracy of this method relative to the experimental data.*

### Введение

Уже долгое время в нашей стране, сжиженные углеводородные газы (далее – СУГ) используются в качестве автомобильного топлива [1] и экспортируются [2] за рубеж.

СУГ представляет смесь сжиженных лёгких углеводородов под давлением. Основными параметрами, необходимые для косвенных измерений массы жидкой фазы СУГ при хранении в резервуарах (мерах вместимости), являются объем, занимаемый СУГ, и плотность жидкой фазы.

В связи с дороговизной оснащения резервуарных парков хранения СУГ погружными плотномерами, широкое распространение на практике получил расчетный метод определения плотности СУГ на основе компонентного состава.

Однако, не известна оценка погрешности определения плотности жидкой фазы СУГ расчетным методом по ГОСТ 28656 [3] на основе измерения содержания компонентов по ГОСТ Р 54484 [4].

В связи с этим существует проблема по организации косвенных измерений массы СУГ с нормированной точностью.

### 1. Теоретический материал

Плотность вычисляют по ГОСТ 28656 по компонентному составу, определенному газохроматографическим методом измерений по ГОСТ Р 54484. Этот стандартизованный метод основан на разделении компонентов в газоадсорбционном и/или газожидкостном вариантах хроматографии.

Плотность СУГ  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (1):

$$\rho = \frac{100}{\sum_{i=1}^n \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (1)$$

где  $w_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента, %;

$\rho_i$  – плотность  $i$ -го компонента при данной температуре, кг/м<sup>3</sup> (по таблице №3 ГОСТ 28656);  
 $n$  – число компонентов СУГ.

При выполнении измерений плотности СУГ в лаборатории соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха в пределах от 15 до 25 °С;
- атмосферное давление в пределах от 96 до 104 кПа;
- относительная влажность воздуха в пределах от 30 до 80 %.

При определении плотности СУГ расчетным методом по ГОСТ 28656, значение абсолютной погрешности определения плотности жидкой фазы СУГ при температуре 15°С, %, будет определяться по формуле (2):

$$\Delta \rho_i = \sqrt{\sum_i (\mathcal{G}_{w_i} \Delta w_i)^2 + \sum_i (\mathcal{G}_{\rho_{i\_15}} \Delta \rho_{i\_15})^2}, \quad (2)$$

где  $\Delta w_i$  – абсолютная погрешность определения массовой доли  $i$ -го компонента в СУГ, %;

$\mathcal{G}_{w_i}$  – коэффициент влияния содержания  $i$ -го компонента в СУГ на плотность жидкой фазы СУГ рассчитываемый по формуле (3):

$$\mathcal{G}_{w_i} = \frac{\partial \rho_{15}}{\partial w_i}, \quad (3)$$

$\Delta \rho_{i\_15}$  – абсолютная погрешность определения плотности  $i$ -го компонента СУГ при 15 °С, кг/м<sup>3</sup>;

$\mathcal{G}_{\rho_{i\_15}}$  – коэффициент влияния плотности  $i$ -го компонента СУГ на плотность жидкой фазы СУГ рассчитываемы по формуле (4):

$$\mathcal{G}_{\rho_{i\_15}} = \frac{\partial \rho_{15}}{\partial \rho_{i\_15}}, \quad (4)$$

Относительную погрешность определения плотности жидкой фазы СУГ  $\delta \rho_{15}$ , %, рассчитывают по формуле (5):

$$\delta \rho = \frac{\Delta \rho}{\rho} \times 100, \quad (5)$$

Значение абсолютной погрешности определения массовой доли  $i$ -го компонента СУГ вычисляют по формуле (6):

$$\Delta w_i = \frac{\Delta X_i \times w_i}{X_i}, \quad (6)$$

где  $\Delta X_i$  – абсолютная погрешность определения молярной доли  $i$ -го компонента согласно ГОСТ Р 54484.

В данной работе приведен анализ результатов расчетного метода определения плотности сжиженных углеводородных газов различного компонентного состава, и показателей точности этого метода относительно экспериментальных данных.

## 2. Экспериментальная часть

В ходе работы для анализа расчетного метода было выбрано три товарных марки по ГОСТ Р 25087–2003 [5] сжиженных углеводородных газов:

- 1) пропан технический (ПТ);
- 2) бутан технический (БТ);
- 3) смесь пропан-бутан техническая (ПБТ).

### 2.1 Плотность пропана технического

Был выбран следующий компонентный состав ПТ (табл. 1).

Таблица 1 – Компонентный состав ПТ

| Наименование компонента | Содержание компонента $X_i$ , % мол. долей |
|-------------------------|--------------------------------------------|
| Этан                    | 0,62                                       |
| Пропан                  | 98,0                                       |
| Пропен                  | 0,04                                       |
| Изобутан                | 0,25                                       |
| н-Бутан                 | 0,85                                       |
| Бутен-1                 | 0,1                                        |
| Изобутен                | 0,04                                       |
| транс-Бутен-2           | 0,04                                       |
| цис-Бутен-2             | 0,01                                       |
| Изопентан               | 0,02                                       |
| н-Пентан                | 0,01                                       |
| 2,2-Диметилпропан       | 0,01                                       |
| Гексан                  | 0,01                                       |

В системах измерения массы СУГ косвенным методом согласно СТО Газпром 5.9–2007 [6] применяется подход, основанный на пересчете плотности СУГ при температуре 15 °С и давлении насыщенных паров  $\rho_{15}$  к рабочим условиям. Поэтому задача исследования сводится к оценке погрешности  $\rho_{15}$  в состоянии насыщения.

Пересчет значений молярной доли компонентов СУГ в значения массовой доли  $m_i$  производился по формуле (7):

$$m_i = X_i \times M_i, \quad (7)$$

Значения молярной массы  $M_i$  компонентов СУГ представлены на рис. 1.

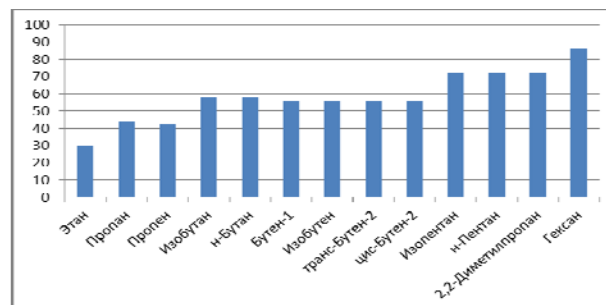


Рис. 1 – Значения молярной массы

Значения  $\rho_{i,15}$  для компонентов СУГ и результаты их сравнения с экспериментальными данными [7]–[13] приведены в таблице 2.

Таблица 2– Значения плотности компонентов

| Наименование компонента | Плотность компонента при 15°С, кг/м <sup>3</sup> |        |                                                                                |
|-------------------------|--------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------------------|
|                         | ГОСТ                                             | Эксп.  | $\delta\rho_{i,15} = \frac{\rho_{ГОСТ} - \rho_{Эксп}}{\rho_{Эксп}} \times 100$ |
| Этан                    | 361,1                                            | 357,85 | ±0,9                                                                           |
| Пропан                  | 508,6                                            | 507,5  | ±0,2                                                                           |
| Пропен                  | 522,7                                            | 522,99 | ±0,06                                                                          |
| Изобутан                | 563,4                                            | 562,95 | ±0,08                                                                          |
| н-Бутан                 | 584,6                                            | 584,25 | ±0,06                                                                          |
| Бутен-1                 | 600,5                                            | 600,52 | ±0,003                                                                         |
| Изобутен                | 600,6                                            | 600,72 | ±0,02                                                                          |
| транс-Бутен-2           | 610,6                                            | 610,35 | ±0,04                                                                          |
| цис-Бутен-2             | 628,6                                            | 627,18 | ±0,2                                                                           |
| Изопентан               | 624,5                                            | 625,03 | ±0,08                                                                          |
| н-Пентан                | 631,1                                            | 630,56 | ±0,09                                                                          |
| 2,2-Диметилпропан       | 598                                              | 595,31 | ±0,5                                                                           |
| Гексан                  | 663,9                                            | 663,82 | ±0,01                                                                          |

Абсолютные погрешности определения плотности индивидуальных углеводородов при 15 °С представлены на рис. 2, ( $\Delta\rho_{i,15}$ , кг/м<sup>3</sup>):

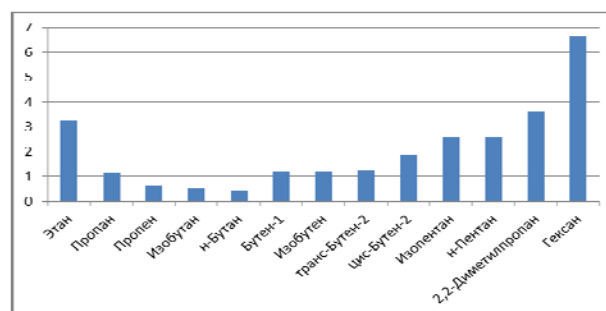


Рис. 2 – Абсолютные погрешности определения плотности

Для полученных исходных данных рассчитано значение плотности по формуле (1) и его абсолютная погрешность по формулам (2), (3), (4):

$$\rho_{15} = 508,907 \text{ кг/м}^3,$$

$$\Delta\rho_{15} = \pm 5,4 \text{ кг/м}^3$$

Таким образом, получаем значение относительной погрешности определения плотности СУГ по ГОСТ 28656–90:

$$\delta\rho_{15} = \frac{\Delta\rho_{15}}{\rho_{15}} \times 100 = \pm 1,05\%$$

## 2.2 Определение плотности БТ, ПБТ

Аналогичным образом были рассчитаны погрешности определения плотности для БТ, ПБТ.

Для следующего компонентного состава бутана технического представленного на рис. 3.

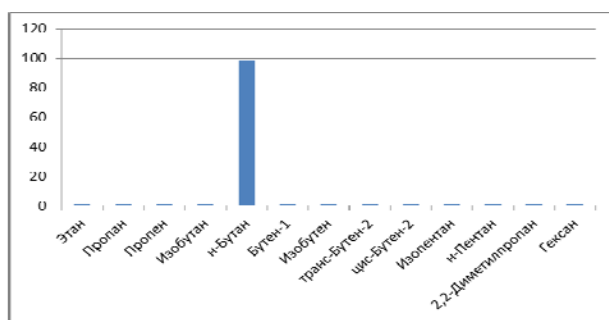


Рис. 3 – Компонентный состав БТ

В ходе расчетов получили следующие значения плотности и абсолютной погрешности:

$$\rho_{15} = 583,573 \text{ кг/м}^3,$$

$$\Delta\rho_{15} = \pm 5,9 \text{ кг/м}^3$$

Относительная погрешность определения плотности по ГОСТ 28656–90:

$$\delta\rho_{15} = \pm 1,01\%$$

Компонентный состав смеси пропан-бутан технической представлен на рис. 4.

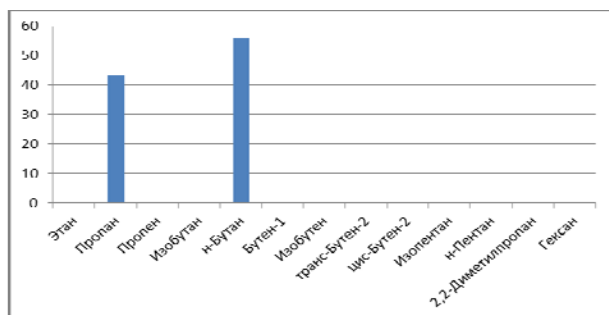


Рис. 4 – Компонентный состав ПБТ

Значение плотности и абсолютной погрешности:

$$\rho_{15} = 553,542 \text{ кг/м}^3,$$

$$\Delta\rho_{15} = \pm 9,3 \text{ кг/м}^3$$

Относительная погрешность определения плотности:

$$\delta\rho_{15} = \pm 1,7\%$$

## 3. Выводы

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности оценки показателей точности измерений массы СУГ в резервуарах при хранении.

Очевидно следует, что при допускаемой погрешности измерений массы  $\pm 1,5\%$  согласно РД 39-083-91 [14], расчетный метод определения плотности может быть использован не для всех марок СУГ.

Исходя из полученных данных, расчетный метод рекомендуется использовать при определении плотности товарных марок ПТ и БТ. Погрешность определения плотности для данных марок удовлетворяет требованиям, предъявляемым к точности измерения массы СУГ.

## Литература

1. В. Н. Писаренко, Е. В. Писаренко, П. Д. Саркисов. К разработке инновационных технологий получения высококачественных моторных топлив и ключевых продуктов нефтехимического синтеза.// Вестник КГТУ, Казань – 2007, - № 2. – С. 109-115.
2. Медведева В.Р.. Комплексное освоение и использование ресурсов углеводородного сырья как стратегическое направление развития России.// Вестник КГТУ, Казань – 2010, - № 9. – С. 790-792.
3. ГОСТ 28656–90. Государственная система обеспечения единства измерений. Газы углеводородные сжиженные. Расчетный метод определения плотности и давления насыщенных паров. – Введ. 1991-01-07. – М.: Стандартинформ– 2007. – 10 с.
4. ГОСТ Р 54484–2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава. – Введ. 2011-11-01. – М.: Стандартинформ– 2012. – 10 с.
5. ГОСТ Р 52087–2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия. – Введ. 2004-07-01. – М.: Стандартинформ– 2007. – 10 с.
6. СТО Газпром 5.9–2007. Стандарт организации. Обеспечение единства измерений. Расход и количество углеводородных сред. Методика выполнения измерений. – Введ. 2008-03-10. – ИРЦ Газпром – 2008. – 76 с.
7. Overhoff, U. Development of a new equation of state for the fluid region of propene for temperatures from the melting line to 575 K with pressures to 1000 MPa as well as software for the computation of thermodynamic properties of fluids Ph.D. Dissertation, Ruhr University, Bochum, Germany, 2006.
8. Buecker, D. and Wagner, W., "Reference Equations of State for the Thermodynamic Properties of FluidPhase n-Butane and Isobutane," J. Phys. Chem. Ref. Data, 35(2):929-1019, 2006.

9. Lemmon, E.W. and Ihmels, E.C., "Thermodynamic Properties of the Butenes. Part II. Short Fundamental Equations of State," *Fluid Phase Equilibria*, 228-229C:173-187, 2005.
10. Lemmon, E.W. and Span, R., "Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids," *J. Chem. Eng. Data*, 51:785-850, 2006.
11. Span, R. and Wagner, W. "Equations of State for Technical Applications. II. Results for Nonpolar Fluids," *Int. J. Thermophys.*, 24(1):41-109, 2003.
12. Buecker, D. and Wagner, W. "A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35(1):205-266, 2006.
13. Lemmon, E.W., McLinden, M.O., Wagner, W. to be submitted to *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2007.
14. РД 39-083-91. Единая система учета Нефтяного газа и продуктов его переработки от скважины до потребителя.– Введ. 1991–01–01.– 20 с.

---

© **М. А. Травичев** - асп. каф. САУТП КНИТУ, is7135@mail.ru; **Э. Р. Валиев** асп. каф. САУТП КНИТУ, edshiftik@gmail.com; **Р. М. Валеев** - асп. каф. САУТП КНИТУ, valey-rinat@ya.ru; **В. А. Фафурин** - д.т.н, зав. каф. САУТП КНИТУ, fafurin\_va@kstu.ru.