[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201405231

www.whxb.pku.edu.cn

跨接VTSRK方程计算烃类的 pVT 性质

申爱景 段远源* 杨 震

(清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 二氧化碳资源化利用与减排技术北京市重点实验室, 北京 100084)

摘要: 烃类 pVT 性质的精细表征对能源动力、化工等领域应用有重要价值, 临界区热力性质描述是难点之一. 本文建立了烷烃(C1–C20)的跨接比容平移 Soave-Redlich-Kwong (SRK) (跨接VTSRK)状态方程, 在SRK状态方程的基础上引入了比容平移和跨接方法, 以改善饱和和液相密度和近临界区域热力学性质的计算精度, 方程参数被表达为物质临界参数和偏心因子的函数. 比较结果表明, 跨接方程对烷烃(C1–C20)饱和蒸气压、饱和气相密度、饱和液相密度的计算平均偏差分别为1.01%、1.83%和0.93%, 显著优于原方程, 单相区和近临界区的 pVT 性质计算精度也比原状态方程有较大改善. 进一步将方程推广到环烷烃(环丙烷、环戊烷和环己烷)和苯、甲苯的计算, 也获得了较好效果, 验证了方程的预测能力.

关键词: 烃类; pVT 性质; 临界区; 跨接; 比容平移; SRK状态方程

中图分类号: O642

pVT Properties of Alkanes Using Crossover VTSRK Equation of State

SHEN Ai-Jing DUAN Yuan-Yuan* YANG Zhen

(Beijing Key Laboratory for CO₂ Utilization and Reduction Technology, Key Laboratory of Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

Abstract: Accurate predictions of the pVT properties of alkanes are very important since they are associated with many fundamental aspects in energy, power engineering, and chemical engineering fields. Predicting the properties of alkanes in the critical region, however, remains challenging. In this work, a crossover volume translation Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation of state (EoS) was developed for C1 to C20 alkanes, in which volume translation and crossover methods were combined to improve the description of saturated liquid densities and thermodynamic properties in the critical region. The parameters of the crossover equation are set as constants or expressed as functions of critical parameters and the acentric factor. Comparisons showed that the average deviations of the crossover volume translation SRK equation results for C1 to C20 alkanes were 1.01% for vapor pressure, 1.83% for saturated vapor density, and 0.93% for saturated liquid density, and these deviations are much lower than those obtained with the SRK equation of state. In addition, prediction results for properties in the single phase region and the critical region from the crossover equation were in better agreement with experimental data than those from the SRK equation. The crossover volume translation SRK equation was also extended to the pVT properties of cycloalkanes (cyclopropane, cyclopentane, and cyclohexane), benzene and toluene. The prediction results were also satisfactory, demonstrating the superior predictive ability of the crossover equation of state.

Key Words: Alkane; pVT property; Critical region; Crossover; Volume translation; SRK equation of state

Received: March 24, 2014; Revised: May 22, 2014; Published on Web: May 23, 2014.

*Corresponding author. Email: yyduan@mail.tsinghua.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51236004).

国家自然科学基金(51236004)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

烃类是石油、天然气等的重要组成成分, 其 pVT 性质的精细表征对燃烧、液滴蒸发、石油开采等过程应用有重要意义,^{1,2} 尤其是临界区性质的预测。³ 如燃料燃烧过程中, 由于临界区的密度涨落引起的不同于常规区域的热力学性质变化, 对火焰结构有很大的影响。⁴

状态方程是描述流体 pVT 性质的重要工具, 立方型方程形式简单, 由于计算精度较高而获得广泛应用, 但不足在于饱和液相密度和近临界区 pVT 性质计算精度较差。^{5,6} 专用状态方程尽管具有很高的计算精度, 但仅适用于特定工质, 依赖于大量高精度的实验数据, 形式复杂, 回归参数较多。⁷ 改进立方型方程, 提高其液相区和近临界区的计算精度, 具有重要实用价值。

为了改进立方型方程的液相密度计算精度, Martin⁸提出了比容平移方法。学者们对此方法进行了改进,⁹⁻¹¹ 由于比容平移量是随温度变化的量, 当温度从临界温度(T_c)逐渐降低时, 比容平移量呈指数降低的趋势, 当温度低于 $0.7T_c$ 时, 逐渐成为定值,¹¹ 所以学者们对比容平移量采用了不同的处理方法。第一种是将比容平移量表示为与温度相关的函数, 这种方法明显提高了方程在近临界区和远临界区的计算精度, 但可能会导致高压区热力学不一致问题, 如高压下等温线交叉,¹² 斥力项($b-c$) <0 ,^{13,14} 比定容热容小于 0 。¹² 第二种是将比容平移量设为与温度无关的常量, 由于比容平移量是随温度变化的值, 为了同时兼顾近临界区和远临界区的计算精度, 将比容平移量取为远临界区和近临界区的平均值,^{8,9} 虽然计算精度较原始方程有所提高, 但仍不够理想。另外, 由于经过比容平移改进的状态方程仍属于平均场理论, 所以无法精确描述临界点附近的热力学性质, 且无法精确计算得到临界指数。

在临界点附近, 标度定律可以描述流体奇异的热力学性质, 但仅适用于极接近临界点的小区域。学者们提出了经典方程与标度方程结合的跨接状态方程, 以改进经典方程在近临界区的不足。¹⁵⁻¹⁸ Kiselev¹⁸提出的跨接方法已被用于与立方型方程、统计缔合流体理论(SAFT)方程结合,¹⁸⁻²¹ 但该方法会额外引入6个跨接参数, 需要大量的实验数据回归。²²

本文的主要目的是建立烃类(C1-C20)的跨接状态方程, 将比容平移方法用于SRK方程, 将比容平移项设为与温度低于 $0.7T_c$ 时的比容平移量相等

的值, 主要改善方程在远临界区的描述精度, 在此基础上引入跨接方法, 改进方程对近临界区 pVT 性质的描述精度。将跨接比容平移SRK(跨接VTSRK)方程中的参数表示为临界参数和比容平移项相关的函数, 尽可能减少方程中的可调参数, 使得方程具有预测性, 并且容易推广到混合物的物性计算中。

2 VTSRK方程

SRK方程⁵的形式如下:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (1)$$

上式中,

$$a(T) = 0.42748 \left(\frac{R^2 T_c^2}{p_c} \right) \alpha(T) \quad (2)$$

$$b = 0.08664 \left(\frac{RT_c}{p_c} \right) \quad (3)$$

式中, p 为压力; T 为温度; v 为比体积; R 为通用气体常数, $8.314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; a 和 b 为方程参数; T_c 为临界温度; p_c 为临界压力; $\alpha(T)$ 的表达式为

$$\alpha(T) = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (4)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (5)$$

式中, T_r 为对比温度, $T_r = T/T_c$; ω 为偏心因子。

将于温度无关的比容平移项引入SRK方程, 得到比容平移SRK(VTSRK)方程

$$p = \frac{RT}{v+c-b} - \frac{a(T)}{(v+c)(v+c+b)} \quad (6)$$

式中, c 为比容平移项, 表达式如下

$$c = \frac{RT_c}{p_c} \left(\frac{1}{3} - Z_c \right) c_1 \quad (7)$$

式中, Z_c 为临界压缩因子, c_1 为修正函数, 通过实验数据回归得到。

3 跨接VTSRK方程

将跨接方法¹⁸引入VTSRK方程中, 跨接方程的Helmholtz自由能表示成无量纲形式

$$\bar{A} = \Delta \bar{A}(\Delta T, \Delta v) + \bar{A}_{bg}(T, v) \quad (8)$$

式中, $\Delta \bar{A}(\Delta T, \Delta v)$ 表示Helmholtz自由能中的临界部分

$$\Delta \bar{A}(\Delta T, \Delta v) = \bar{A}^{res}(\Delta T, \Delta v) - \bar{A}^{res}(\Delta T, 0) - \ln(\Delta v + 1) + \Delta v \bar{p}_0(\Delta T) \quad (9)$$

$\bar{A}_{bg}(T, v)$ 表示Helmholtz自由能中的背景部分

$$\bar{A}_{bg}(T, v) = -\Delta v \bar{p}_0(T) + \bar{A}_0^{res}(T) + \bar{A}_{id}(T) \quad (10)$$

式中, $\Delta T = T/T_{0c} - 1$ 和 $\Delta v = v/v_{0c} - 1$ 分别表示距离经典方程所计算出的临界温度 T_{0c} 和临界比容 v_{0c} 的无量

纲距离; $\bar{p}_0(T) = p(T, v_{0c})/RT$, 表示临界比容 v_{0c} 下的无量纲压力; $\bar{A}_0^{\text{res}}(T) = \bar{A}^{\text{res}}(T, v_{0c})$, 表示 v_{0c} 下的无量纲剩余 Helmholtz 自由能; $\bar{A}_{\text{id}}(T)$ 表示仅与温度相关的无量纲理想气体 Helmholtz 自由能.

在 Helmholtz 自由能的临界部分中, 经典的无量纲温度 ΔT 和无量纲比容 Δv 分别被相应的重整化值代替

$$\begin{aligned}\bar{\tau} &= \tau Y^{\alpha/2\Delta_1} + (1 + \tau)\Delta T_c Y^{2(2-\alpha)/3\Delta_1} \\ \bar{\varphi} &= \varphi Y^{(\gamma-2\beta)/4\Delta_1} + (1 + \varphi)\Delta v_c Y^{(2-\alpha)/2\Delta_1}\end{aligned}\quad (11)$$

上式中, $\alpha=0.11$, $\beta=0.326$, $\gamma=1.239$, $\Delta_1=0.52$ 为临界指数;²³ $\tau=T/T_c-1$ 和 $\varphi=v/v_c-1$ 分别为与实际的临界温度和临界比容的无量纲距离; $\Delta T_c=(T_c-T_{0c})/T_{0c}$ 和 $\Delta v_c=(v_c-v_{0c})/v_{0c}$ 分别为实际临界温度、临界比容与经典方程计算得到的临界温度和临界比容的无量纲偏差; Y 是跨接函数.

Helmholtz 自由能的最终表达式为

$$\bar{A} = \Delta \bar{A}(\bar{\tau}, \bar{\varphi}) + \bar{A}_{\text{bg}}(T, v) - K(\tau, \varphi) \quad (12)$$

式中 Kernel 动力项

$$\begin{aligned}K(\tau, \varphi) &= \frac{\tau^2}{2(1+\tau^2)} \{ [a_{20} Y^{\alpha/\Delta_1}(\tau, \varphi) - 1] + \\ &\quad a_{21} [Y^{-(\alpha-\Delta_1)/\Delta_1}(\tau, \varphi) - 1] \}\end{aligned}\quad (13)$$

式中系数 a_{20} 和 a_{21} 分别对应渐近线项和一阶 Wegner 修正项.

跨接函数 $Y(\tau, \varphi)$ 是跨接方法中的核心参数. 为了使跨接方程在远临界区域完全退化为经典方程, 本文引入新的跨接函数表达式

$$\begin{aligned}Y(q) &= \left(\frac{q' + q'^2}{1 + q' + q'^2} \right)^{\Delta_1} \\ q' &= q(1 + 9e^{-25(T/T_c - 0.65)})\end{aligned}\quad (14)$$

式中, $q=r/G$, G 是 Ginzburg 数, 与流体种类相关, 表征临界区域的大小, 具体形式可参考文献.²²

通过对式(12)进行微分可得到跨接 VTSRK 方程

$$\begin{aligned}p(v, T) &= -RT \left(\frac{\partial \bar{A}}{\partial v} \right) \\ &= \frac{RT}{v_{0c}} \left\{ -\frac{v_{0c}}{v_c} \left[\left(\frac{\partial \Delta \bar{A}}{\partial \varphi} \right)_\tau - \left(\frac{\partial K}{\partial \varphi} \right)_\tau \right] + \bar{p}_0(T) \right\}\end{aligned}\quad (15)$$

4 计算结果与讨论

尽可能减少待定系数, 可以使方程具有更好的普适性和预测性. VTSRK 方程较原 SRK 方程多一个可调参数 c_1 , 跨接方法又引入了 6 个跨接参数, G 、 m_0 、 v_1 、 d_1 、 a_{20} 和 a_{21} , 共含有 7 个参数. 其中, a_{20} 和 a_{21} 作为 Kernel 动力项中的系数, 主要是为了修正热容性

质的描述, 而本文不涉及热容性质, 因此将两个参数 a_{20} 、 a_{21} 设为 0. m_0 是与跨接正弦模型中普适的临界振幅比相关的量, 常被取为 1.^{24,25} Kiselev 和 Ely²⁴ 发现当用 $m_0(4/3)^{1-\beta}$ 代替 m_0 时, 解析正弦模型与跨接正弦模型的解一致. 因此, 本文令 $m_0=1 \times (4/3)^{1-\beta}=1.214$. 与 G 相比, v_1 、 d_1 对流体热力学性质的影响较小, 一些学者将 v_1 取为定值 0.001,²⁵ 将 d_1 取为 0,²⁶ 已达到减少方程参数的目的, 效果较好. 因此, 本文将两个参数均取为定值, 即 $v_1=0.001$, $d_1=0$. 综上, 跨接 VTSRK 方程中只剩下两个可调参数: c_1 和 G .

首先, 采用流体远临界区的饱和蒸气压和饱和液相密度数据回归得到 c_1 , 然后再利用近临界区的饱和蒸气压和饱和液相密度数据得到 G .

跨接 VTSRK 方程中的临界参数和偏心因子参考文献.^{27,28}

根据回归结果, 发现 G 与 c_1 及临界压缩因子 Z_c 之间存在函数关系, 拟合得到

$$G = 2.32691 + 0.98819c_1 - 21.52767Z_c + 47.96527Z_c^2 \quad (16)$$

而 c_1 与 Z_c 之间的变化关系如图 1 所示. 因此, 可进一步将 c_1 表示成 Z_c 的函数

$$c_1 = -2.184 \exp\left(-45.7247\left(\frac{1}{3} - Z_c\right)\right) + 0.2658 \quad (17)$$

方程中的所有参数均表示为临界参数和偏心因子的函数, 无可调参数, 使得方程具有预测性. 为了验证方程的预测能力和精度, 采用跨接 VTSRK 方程计算了 C1-C20 烷烃的相平衡和单相区的 pVT 性质, 并与原始 SRK 方程和 VTSRK 方程进行了比较.

图 2²⁷ 和图 3²⁷ 给出了 VTSRK 方程和跨接 VTSRK 方程对于 C1-C10 烷烃的相平衡预测结果.

表 1 给出了跨接 VTSRK 方程、VTSRK 方程和

图 1 c_1 与 Z_c 之间的关系

Fig.1 Relationship between c_1 and Z_c

c_1 : volume translation correction factor; Z_c : critical compressibility

图2 VTSRK 方程和跨越VTSRK 方程对C1–C5 烷烃的相平衡(VLE)预测结果²⁷

Fig.2 Vapor-liquid equilibrium (VLE) prediction results of VTSRK EoS(—) and crossover VTSRK EoS (---) for C1–C5 alkanes²⁷
 (□) methane; (○) ethane; (△) propane; (▽) butane; (◁) *iso*-butane; (▷) pentane; (◇) *iso*-pentane. The points in the figures are data from Reference.²⁷ The solid line and dashed line are the calculation results of crossover VTSRK EoS and VTSRK EoS, respectively. The dashed line is not obvious in Fig.(b) because it overlaps with the solid line.

表1 各物质的相平衡预测偏差

Table 1 VLE prediction deviations of fluid

Substance	T_r	$dp_s/\%$			$d\rho_l/\%$			$d\rho_v/\%$		
		SRK	VTSRK	crossover VTSRK	SRK	VTSRK	crossover VTSRK	SRK	VTSRK	crossover VTSRK
CH ₄ ²⁷	0.52–1	1.53	1.53	1.28	5.47	5.22	0.96	1.63	1.64	1.28
C ₂ H ₆ ²⁷	0.5–1	1.43	1.43	1.14	7.71	4.86	0.66	1.42	1.44	1.34
C ₃ H ₈ ²⁷	0.49–1	1.21	1.21	0.92	9.67	5.60	0.66	1.39	1.31	1.33
C ₄ H ₁₀ ²⁷	0.49–1	1.49	1.49	1.18	10.57	5.32	0.59	1.66	1.57	1.58
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ ²⁷	0.43–1	0.97	0.97	0.68	9.90	5.33	0.75	1.08	1.01	1.13
C ₅ H ₁₂ ²⁷	0.49–1	1.42	1.42	1.10	12.18	5.19	0.66	1.57	1.40	1.56
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂ ²⁷	0.5–1	1.30	1.30	0.98	10.72	5.13	1.23	1.36	1.26	1.32
C ₆ H ₁₄ ²⁷	0.49–1	1.32	1.32	1.00	13.56	5.32	0.57	2.06	1.65	2.07
<i>i</i> -C ₆ H ₁₄ ²⁷	0.48–1	1.33	1.33	1.02	11.86	5.18	0.72	2.08	1.73	2.14
C ₇ H ₁₆ ²⁷	0.5–1	1.22	1.22	0.87	14.72	5.17	1.13	2.00	1.56	2.06
C ₈ H ₁₈ ²⁷	0.49–1	0.84	0.84	0.50	16.01	5.18	1.19	1.56	1.04	1.46
C ₉ H ₂₀ ²⁷	0.47–1	1.49	1.49	1.19	18.14	6.16	0.86	2.34	1.94	2.08
C ₁₀ H ₂₂ ²⁷	0.48–1	1.59	1.59	1.27	18.42	5.34	1.13	2.59	1.94	2.40
C ₁₁ H ₂₄ ²⁸	0.47–1	1.76	1.76	1.44	18.54	5.68	3.43			
C ₁₂ H ₂₆ ²⁷	0.46–1	1.48	1.48	1.17	19.81	5.08	1.31	2.09	1.58	2.03
C ₁₃ H ₂₈ ²⁸	0.44–1	1.06	1.06	0.77	20.94	3.80	0.48			
C ₁₄ H ₃₀ ²⁸	0.49–1	0.72	0.72	0.41	22.62	5.13	0.81			
C ₁₅ H ₃₂ ²⁸	0.49–1	0.50	0.50	0.28	23.55	6.00	0.78			
C ₁₆ H ₃₄ ²⁸	0.48–1	0.76	0.76	0.58	24.25	5.66	0.76			
C ₁₇ H ₃₆ ²⁸	0.49–1	1.33	1.33	1.01	23.81	5.41	0.53			
C ₁₈ H ₃₈ ²⁸	0.5–1	1.67	1.67	1.33	24.27	5.24	0.55			
C ₁₉ H ₄₀ ²⁸	0.5–1	1.92	1.92	1.57	24.67	5.27	0.55			
C ₂₀ H ₄₂ ²⁸	0.49–1	3.97	3.97	3.63	24.23	4.87	0.48			
C ₃ H ₆ ²⁷	0.70–1	0.85	0.85	0.35	13.31	9.08	1.28	1.27	0.81	1.43
C ₅ H ₁₀ ²⁷	0.49–1	0.57	0.57	0.30	9.33	5.56	1.63	2.55	2.31	2.44
C ₆ H ₁₂ ²⁷	0.5–1	0.71	0.71	0.42	10.29	4.90	0.90	3.30	2.96	3.41
C ₆ H ₆ ²⁷	0.5–1	0.85	0.85	0.54	12.06	5.33	0.73	1.36	1.14	1.16
C ₇ H ₈ ²⁷	0.49–1	1.60	1.60	1.27	13.93	5.60	0.78	2.95	2.42	2.60
average		1.32	1.32	1.01	15.88	5.41	0.93	1.91	1.62	1.83

T_r : reduced temperature. dp_s : average absolute percent deviation (AAD) for vapor pressure, $dp_s = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left| \frac{p_s^{\text{cal}} - p_s^{\text{exp}}}{p_s^{\text{exp}}} \right| \right) \times 100\%$; $d\rho$: AAD for

saturated liquid density, $d\rho_l = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left| \frac{\rho_l^{\text{cal}} - \rho_l^{\text{exp}}}{\rho_l^{\text{exp}}} \right| \right) \times 100\%$; $d\rho_v$: AAD for saturated vapor density, $d\rho_v = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \left(\sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left| \frac{\rho_v^{\text{cal}} - \rho_v^{\text{exp}}}{\rho_v^{\text{exp}}} \right| \right) \times 100\%$;

reference^{27,28}: experimental data source for calculation of AAD for vapor pressure, saturated liquid, and vapor density

图3 VTSRK方程(---)和跨接VTSRK方程(—)对C6–C10烷烃的VLE预测结果²⁷

Fig.3 VLE prediction results of VTSRK EoS (---) and crossover VTSRK EoS (—) for C6–C10 alkanes²⁷
(□) hexane; (○) *iso*-hexane; (△) heptane; (▽) octane;
(◁) nonane; (◇) decane

原SRK方程对C1–C20相平衡预测偏差的比较.^{27,28}

根据表1的结果,对于相平衡性质,跨接VTSRK方程与原SRK方程和VTSRK方程的饱和蒸气压和饱和气相密度的计算偏差相近,其中,饱和蒸气压的平均计算偏差为1.01%,饱和气相密度平均计算偏差为1.83%,跨接VTSRK方程对于饱和液相密度的平均计算偏差为0.93%,明显小于其他两个方程的计算偏差.跨接VTSRK方程如果直接采用 c_1 和 G 的回归值,对C1–C20烷烃的 pVT 性质进行计算,其饱和蒸气压、饱和气相密度和饱和液相密度的平均计算偏差分别为1.01%、1.83%和0.67%,采用式(16)和(17)的预测性跨接方程与之相比,对饱和蒸气压和饱和气相密度的计算精度基本相同,饱和液相密度的计算精度略有下降,但与SRK方程和VTSRK方程相比,精度仍有明显提高.

为了检验跨接VTSRK方程的预测性,采用该方程计算了环烷烃(环丙烷、环戊烷和环己烷)以及苯、甲苯物质的相平衡性质,并与VTSRK方程和原SRK方程进行了比较,如表1所示.与C1–C20烷烃

图4 甲烷的单相区预测结果

Fig.4 Prediction results for methane in single phase region
 $T_r=0.68, 0.90, 1.0, 1.05, 1.10$. The reduced temperatures (T_r) of isotherms in Figs.4–7 increase from the bottom to up. Because the isotherms are very close, the reduced temperatures are not marked in the figure.

图5 十二烷的单相区预测结果

Fig.5 Prediction results for dodecane in single phase region

$T_r=0.70, 0.80, 0.90, 1.0, 1.05$

图6 环戊烷的单相区预测结果

Fig.6 Prediction results for cyclopentane in single phase region

$T_r=0.70, 0.80, 0.90, 1.0, 1.05, 1.10, 1.17$

结果类似,跨接VTSRK方程对饱和蒸气压的平均计算偏差为0.58%,饱和气相密度的平均计算偏差为2.21%,与VTSRK方程和原SRK方程的计算偏差

图7 苯的单相区预测结果

Fig.7 Prediction results for benzene in single phase region

$T=0.70, 0.80, 0.90, 1.0, 1.05, 1.10, 1.20$

相近. 跨接方程对饱和液相密度的平均计算偏差为1.06%, 明显改善了原SRK方程和VTSRK方程对饱和液相密度的描述, 尤其是临界区.

对于单相区的性质, 以甲烷、十二烷、环戊烷和苯为例, 图4–图7给出了跨接VTSRK方程、VTSRK方程和原SRK方程在单相区的预测结果.

根据图4–7的结果, VTSRK方程相对于SRK方程, 改善了远临界区的 pVT 性质描述精度, 跨接VTSRK方程在VTSRK方程的基础上, 进一步提高了近临界区的计算精度.

5 结论

本文建立了烷烃(C1–C20)的跨接VTSRK方程, 方程中的参数均表示为临界参数和偏心因子的函数, 使方程具有预测性. 与原SRK方程和VTSRK方程相比, 本文的跨接方程明显改善了液相密度的描述. 对于相平衡性质, 饱和蒸气压、饱和气相密度和饱和液相密度的平均计算偏差分别为1.01%、1.83%和0.93%. 对于单相区, 本文的跨接方程对于密度的计算有明显改进, 尤其是接近临界点的区域. 采用本文跨接方程预测环烷烃和苯类物质 pVT 性质的结果表明, 本文方程对于环烷烃和苯类流体的预测精度与烷烃(C1–C20)的计算精度相当, 验证了方程的预测性.

References

- (1) Meng, X. Z.; Jia, M.; Wang, T. Y. *Fuel* **2013**, *111*, 216. doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.050
- (2) Sisti, J.; DesJardin, P. E. *Combust. Theor. Model.* **2013**, *17* (4), 657. doi: 10.1080/13647830.2013.791725
- (3) Li, L. Y.; Sun, F. F.; Chen, Z. T.; Cai, J. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2013**, *29* (11), 2332. [李丽妍, 孙方方, 陈志同, 蔡 钧. 物理

化学学报, **2013**, *29* (11), 2332.] doi: 10.3866/PKU.

WHXB201307311

- (4) Singla, G.; Scoufflaire, P.; Rolon, C.; Candel, S. P. *Combust. Inst.* **2005**, *30*, 2921. doi: 10.1016/j.proci.2004.08.063
- (5) Soave, G. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, *27* (6), 1197. doi: 10.1016/0009-2509(72)80096-4
- (6) Peng, D.; Robinson, D. B. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* **1976**, *15* (1), 59. doi: 10.1021/i160057a011
- (7) Buecker, D.; Wagner, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35* (2), 929. doi: 10.1063/1.1901687
- (8) Martin, J. J. *Ind. Eng. Chem.* **1967**, *59* (12), 34. doi: 10.1021/ie50696a008
- (9) Peneloux, A.; Rauzy, E.; Freze, R. *Fluid Phase Equilib.* **1982**, *8* (1), 7. doi: 10.1016/0378-3812(82)80002-2
- (10) Lin, H.; Duan, Y. Y. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *233* (2), 194. doi: 10.1016/j.fluid.2005.05.008
- (11) Lin, H.; Duan, Y. Y.; Zhang, T.; Huang, Z. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (5), 1829. doi: 10.1021/ie051058v
- (12) Ji, W. R.; Lempe, D. A. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, *130* (1–2), 49. doi: 10.1016/S0378-3812(96)03190-1
- (13) Pfohl, O. *Fluid Phase Equilib.* **1999**, *163* (1), 157. doi: 10.1016/S0378-3812(99)00199-5
- (14) Yelash, L. V.; Kraska, T. *AIChE J.* **2003**, *49* (6), 1569. doi: 10.1002/aic.690490620
- (15) Chapela, G. A.; Rowlinso, J. S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans I* **1974**, *70*, 584.
- (16) Fox, J. R. *Fluid Phase Equilib.* **1983**, *14*, 45.
- (17) Salvino, L. W.; White, J. A. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96* (6), 4559. doi: 10.1063/1.462791
- (18) Kiselev, S. B. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, *147* (1–2), 7. doi: 10.1016/S0378-3812(98)00222-2
- (19) Kiselev, S. B.; Ely, J. F. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *222*, 149.
- (20) Kiselev, S. B.; Ely, J. F. *Fluid. Phase Equilib.* **2007**, *252* (1–2), 57. doi: 10.1016/j.fluid.2006.10.028
- (21) Kiselev, S. B.; Ely, J. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38* (12), 4993. doi: 10.1021/ie990387i
- (22) Xu, X. H.; Duan, Y. Y.; Yang, Z. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (18), 6580. doi: 10.1021/ie300112j
- (23) Sengers, J. V.; Shanks, J. G. *J. Stat. Phys.* **2009**, *137* (5–6), 857. doi: 10.1007/s10955-009-9840-z
- (24) Kiselev, S. B.; Ely, J. F. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61* (15), 5107. doi: 10.1016/j.ces.2006.03.044
- (25) Hu, Z. Q.; Yang, J. C.; Li, Y. G. *Fluid Phase Equilib.* **2003**, *205* (1), 25. doi: 10.1016/S0378-3812(02)00307-2
- (26) Kiselev, S. B.; Ely, J. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (43), 15969. doi: 10.1021/jp073706p
- (27) Lemmon, E. W.; Huber, M. L.; McLinden, M. O. *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP*, version 9.0; Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2010.
- (28) DIPPR Thermophysical Properties Laboratory 350CB, *DIPPR Project 801 Evaluated Process Design Data*; Brigham Young University: Provo, UT 84602, 2010.