

乙酸乙烯与乙烯混合物亥姆霍兹自由能 状态方程及应用

高克慧¹, 王建安¹, 卢昌存², 吕倩³, 余小玲³, 毕胜山¹

(1. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安; 2. 中国石油化工股份有限公司
北京燕山分公司, 102500, 北京; 3. 西安交通大学化学工程与技术学院, 710049, 西安)

摘要: 为向高压聚乙酸乙烯生产过程提供全面可靠的热力学性质数据及预测模型,在搜集文献中热力学性质实验数据及添加合理趋势限制条件的基础上,采用 Powell 直接拟合算法开发了乙酸乙烯及乙酸乙烯与乙烯混合物的多参数亥姆霍兹自由能经验状态方程。结果表明:乙酸乙烯状态方程适用范围为三相点温度到 650 K,压力可外推至 100 MPa;乙酸乙烯与乙烯混合物状态方程适用温度为 104~520 K,压力为 0.1~200 MPa。经与实验数据比较分析,乙酸乙烯状态方程计算密度的总体偏差为 0.3%;混合物状态方程计算压力 50~195 MPa 内密度的偏差在 $\pm 4\%$ 内,在高压区域内计算精确度表现良好;乙酸乙烯与乙烯混合物的压缩因子与实验数据吻合较好,偏差总体分布在 $\pm 3\%$ 。分析表明所开发状态方程可满足工程设计需求。

关键词: 乙酸乙烯; 乙烯; 状态方程; 混合物; 热力学性质

中图分类号: TK123 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202407005 **文章编号:** 0253-987X(2024)07-0050-12

Development and Application of Helmholtz Free Energy Equations of State for Vinyl Acetate and Its Mixture with Ethylene

GAO Kehui¹, WANG Jian'an¹, LU Changcun², LÜ Qian³, YU Xiaoling³, BI Shengshan¹

(1. MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Beijing Yanshan Branch, China Petroleum and Chemical Corporation, Beijing 102500, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To provide comprehensive and reliable thermodynamic property data and prediction models for the production of polyvinyl acetate under high-pressure conditions, the multi-parameter Helmholtz free energy empirical equations of state (EoS) for vinyl acetate and its mixture with ethylene are developed with Powell direct fitting algorithm on the basis of collecting published experimental data of thermodynamic properties in the literature and adding reasonable constraints. The results show that the EoS for vinyl acetate is valid from the triple-point temperature to 650 K with pressures from 0.1 MPa to 100 MPa, and the EoS for the mixture of vinyl acetate and ethylene is valid from 104 K to 520 K with pressures from 0.1 MPa to 200 MPa. Compared with experimental data, the deviation of EoS for vinyl acetate in density is 0.3%; the deviations in density at pressures between 50 MPa and 195 MPa calculated from the mixture EoS

收稿日期: 2023-12-14。 作者简介: 高克慧(1989—),女,博士后;毕胜山(通信作者),男,教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52076166);中国石油化工股份有限公司资助项目(222051)。

网络出版时间: 2024-04-09

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20240408.1638.004>

are within $\pm 4\%$, and the calculated accuracy performs better with increasing pressure; the compression factors for the mixture of vinyl acetate and ethylene are calculated and fit well with the experimental data, with deviations generally distributed within $\pm 3\%$. The developed EoS in this paper can meet the engineering design requirements.

Keywords: vinyl acetate; ethylene; equation of state; mixture; thermodynamic properties

乙酸乙烯即乙酸乙烯酯(简称 VAc),是一种以乙炔或者乙烯为原料生产的重要有机化工原料,主要用于生产聚乙酸乙烯酯和乙烯-乙酸乙烯共聚树脂(EVA)等化工产品^[1]。其中,EVA 树脂因其在柔韧性、光学性质、耐低温性、耐冲击性等方面的独特优势,已经成为继高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)之后的第四大乙烯系列聚合物。《2021—2027 年中国 EVA 树脂行业发展现状分析及投资战略规划报告》显示,截至 2022 年底我国内地 EVA 装置产能共计 215.0 万 t/a,占全球总生产量的 26.9%,随着 EVA 材料在高端光伏等领域的应用,国内 EVA 需求不断攀升。截至 2022 年底,EVA 年需求量达到 276.1 万 t,对我国 EVA 装置产能提出更高要求。

相较于“十四五”期间国内 EVA 市场的强大需求,当前国内 EVA 装置产能仍然存在巨大缺口,其主要受限于高压(100~300 MPa)条件下聚乙酸乙烯装置压缩机国产化技术、压缩介质物性以及工艺流程等因素,并且这些因素会导致装置发生连锁停车、气体泄漏等事故^[2]。因此,对聚乙酸乙烯生产中乙酸乙烯及乙酸乙烯与乙烯混合物物性变化规律及压缩性质的研究成为实现高压聚合工艺设备国产化过程中亟待解决的问题之一。

对于乙酸乙烯与乙烯二元混合工质热物性研究,目前仅有 Sülzner 等^[3]于 1998 年利用滚球黏度计测量乙酸乙烯与乙烯二元混合物密度的实验数据,其测量压力范围为 50~195 MPa。状态方程是表征流体密度、压强和温度等热力学参数的函数。目前虽然已经有几百个状态方程被国内外学者提出,包括理想气体状态方程^[4]、PR 状态方程^[5]、RKS 状态方程^[6]、多参数经验状态方程等,但在以乙酸乙烯与乙烯为工质的压缩机设计中,仍缺少相应的状态方程用于热力学性质的计算。因此,本文首先采用 Span^[7]提出的通用亥姆霍兹(Helmholtz)自由能状态方程模型开发了纯质乙酸乙烯的状态方程,随后结合 GERG-2008 模型开发了乙酸乙烯与乙烯二元混合物的状态方程,其中使用的纯质乙烯状态方程由 Smukala 等^[8]开发。本文将状态方程应用于乙酸乙烯与乙烯混合物压缩性质计算,得到

0~200 MPa 压力范围内混合物压缩因子数据,为高压聚乙酸乙烯压缩机设计提供了必要的热物性数据支撑。

1 状态方程模型选择

20 世纪 90 年代,由 Schmidt 等^[9]以及 Jacobsen 等^[10]提出的状态方程模型奠定了现代多参数 Helmholtz 自由能经验状态方程的基础,该模型以 Helmholtz 自由能为因变量,温度和密度为自变量,其计算包含理想气体和剩余流体两部分。为计算天然气混合物的热力学性质,Kunz 等^[11]于 2012 年在 GERG-2004 状态方程的基础上提出了计算对比参数的混合法则及 GERG-2008 天然气混合物状态方程,该模型基于多流体近似理论,以无量纲 Helmholtz 自由能方程形式表示。

1.1 纯质模型

目前大多数状态方程的开发思路是基于理想气体状态方程,寻找合适的剩余性质方程来描述实际流体与理想气体之间的偏差。本文所采用的 Helmholtz 自由能状态方程包括理想气体性质和剩余流体性质两部分,其表达式为

$$f(T, \rho) = f^o(T, \rho) + f^r(T, \rho) \quad (1)$$

式中: f 表示 Helmholtz 自由能; T 表示流体温度; ρ 表示流体密度;上标 o 表示理想气体,上标 r 表示剩余流体。

在开发状态方程的过程中,采用其无量纲形式

$$\varphi(\tau, \delta) = \frac{f(T, \rho)}{RT} = \frac{f^o(T, \rho)}{RT} + \frac{f^r(T, \rho)}{RT} = \varphi^o(\tau, \delta) + \varphi^r(\tau, \delta) \quad (2)$$

式中: φ 为无量纲 Helmholtz 自由能; R 为理想气体常数; $\tau = T_c/T$ 为反对比温度,其中 T_c 为临界温度; $\delta = \rho/\rho_c$ 为对比密度,其中 ρ_c 表示临界密度。

1.1.1 理想气体性质

理想气体 Helmholtz 自由能 f^o 可通过理想气体状态方程和公式推导得到,其推导式为

$$f^o(T, \rho) = h^o(T) - RT - Ts^o(T, \rho) \quad (3)$$

式中: h^o 表示理想气体焓,为温度 T 的函数; s^o 表示理想气体熵,为温度 T 和密度 ρ 的函数。

将 h^o 和 s^o 的理想气体计算公式代入式(3),

可得

$$f^o(T, \rho) = \left(\int_{T_0}^T c_p^o dT + h_0^o \right) - RT - T \left[\int_{T_0}^T \frac{c_p^o - R}{T} dT - R \ln(\rho/\rho_0^o) + s_0^o \right] \quad (4)$$

式中:下标0表示参考状态;密度 ρ_0^o 、焓 h_0^o 和熵 s_0^o 为参考状态点(T_0, p_0)下的性质;理想气体比定压热容 c_p^o 为温度 T 的函数,其无量纲形式为

$$\frac{c_p^o}{R} = c_0 + \sum_{k=1}^{k_{PE}} v_k (u_k/T)^2 \frac{\exp(u_k/T)}{[\exp(u_k/T) - 1]^2} \quad (5)$$

其中, v_k, u_k 分别为方程拟合得到的系数; c_0 由分子结构决定,为分子平移和转动对比热容的贡献,对于单原子分子一般取 $c_0=2.5$;对于两个或多个原子的小分子,线性分子取 $c_0=3.5$ (如 CO_2),非线性分子取 $c_0=4$;第二项为普朗克-爱因斯坦方程项, k_{PE} 为方程总项数,描述分子振动对比热容的贡献,当 $T \rightarrow \infty$ 时,普朗克-爱因斯坦方程项的值等于各项 v_k 的总和;对于刚性线性分子,第二项总体值趋于 $3n-5$,对于刚性非线性分子,第二项总体值趋于 $3n-6$ (n 为原子总数)。

将式(5)带入式(4)中并无量纲化,最终可得到无量纲化理想气体 Helmholtz 自由能公式

$$\varphi^o(\tau, \delta) = a_1 + a_2 \tau + \ln \delta + (c_0 - 1) \ln \tau + \sum_{k=1}^{k_{PE}} v_k \ln [1 - \exp(-u_k \tau / T_c)] \quad (6)$$

式中: a_1 和 a_2 为常数,与参考状态点相关。

1.1.2 剩余流体性质

剩余流体 Helmholtz 自由能是为描述实际流体在理想气体基础之上的修正,其通用表达式为

$$\begin{aligned} \varphi^r(\tau, \delta) &= \varphi_{\text{Pol}}^r + \varphi_{\text{Exp}}^r + \varphi_{\text{GBS}}^r = \\ &\sum_{i=1}^{I_{\text{Pol}}} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=I_{\text{Pol}}+1}^{I_{\text{Pol}}+I_{\text{Exp}}} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp(-\delta^{l_i}) + \\ &\sum_{i=I_{\text{Pol}}+I_{\text{Exp}}+1}^{I_{\text{Pol}}+I_{\text{Exp}}+I_{\text{GBS}}} n_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \cdot \\ &\exp[-\eta_i (\delta - \epsilon_i)^2 - \beta_i (\tau - \gamma_i)^2] \end{aligned} \quad (7)$$

在剩余 Helmholtz 自由能方程中,为了保证在密度趋向于0的极限情况下,剩余 Helmholtz 自由能的所有偏导数完全消失,不再对流体有任何作用(因为在这种情况下流体为理想气体模型),密度的指数 d_i 和 l_i 应该为正整数。为了保证当温度趋近于0时, Helmholtz 自由能够趋向于无穷大,温度指数 t_i 必须为正实数。若温度指数 $t_i < 0$,则极高温下维里系数将不趋向于零。

1.2 混合物模型

计算混合物热力学性质的方程模型采用的是 GERG-2008 天然气混合物状态方程,其形式为

$$\varphi(\delta, \tau, \bar{x}) = \varphi^o(\rho, T, \bar{x}) + \varphi^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (8)$$

式中: φ^o 为混合物中理想气体 Helmholtz 自由能项; ρ, T 分别为混合物的密度和温度; $\bar{x}$ 为每种物质的摩尔比。

1.2.1 理想气体性质

由 GERG-2008 状态方程可以得到理想气体性质的具体表达式

$$\varphi^o(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [\varphi_i^o(\rho, T) + \ln x_i] \quad (9)$$

其中, $\varphi_i^o(\rho, T)$ 为组分 i 的理想气体 Helmholtz 自由能的无量纲形式; N 为混合物组份总数; x_i 为组分 i 的摩尔分数。

1.2.2 剩余流体性质

混合物剩余 Helmholtz 自由能具体表达式为

$$\varphi^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \varphi_i^r(\delta, \tau) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \varphi_{ij}^r(\delta, \tau) \quad (10)$$

式中: δ 和 τ 的表达式分别为 $\delta = \rho/\rho_c(\bar{x})$, $\tau = T_r(\bar{x})/T$; $\varphi_i^r(\delta, \tau)$ 为组分 i 的剩余 Helmholtz 自由能;等号右边第一项为纯质流体的剩余性质与摩尔分数乘积的线性相加之和;等号右边第二项可定义为 $\Delta \varphi^r(\delta, \tau, \bar{x})$,表示所有二元混合物相互作用对 Helmholtz 自由能的影响,此项为独自的二元混合物方程; F_{ij} 为二元交互作用系数; $\varphi_{ij}^r(\delta, \tau)$ 的一般表达式为

$$\begin{aligned} \varphi_{ij}^r(\delta, \tau) &= \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{\text{Pol},ij}+1}^{K_{\text{Pol},ij}+K_{\text{Exp},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} \cdot \\ &\exp[-\eta_{ij,k} (\delta - \epsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k} (\tau - \gamma_{ij,k})] \end{aligned} \quad (11)$$

其中, $K_{\text{Pol},ij}$ 和 $K_{\text{Exp},ij}$ 分别为多项式方程的基数和指数项方程的项数, $d_{ij,k}$ 表示第 k 个方程项中密度的指数系数,下角 ij 对应二元相互作用项。

求解混合物对比密度 δ 、反对比温度 τ 时所用的对比参数 $\rho_r(\bar{x})$ 和 $T_r(\bar{x})$ 的计算表达式分别为

$$\frac{1}{\rho_r(\bar{x})} = \sum_{i=1}^N x_i^2 \frac{1}{\rho_{c,i}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \cdot \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (12)$$

$$\begin{aligned} T_r(\bar{x}) &= \sum_{i=1}^N x_i^2 T_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \cdot \\ &\frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i} T_{c,j})^{0.5} \end{aligned} \quad (13)$$

上述式中: $\beta_{v,ij}, \gamma_{v,ij}, \beta_{T,ij}$ 和 $\gamma_{T,ij}$ 的值通过拟合相应二元混合物的热力学性质实验数据得到。

2 乙酸乙烯状态方程

纯质状态方程是开发混合物方程的前提条件,故本文首先开发了乙酸乙烯(CAS 号:108-05-4)的状态方程,表 1 列出了乙酸乙烯的物理特征常数以及方程参考状态点的参数。

表 1 乙酸乙烯的物理常数及参考状态点的参数
Table 1 Physical constants and parameters of reference state point for vinyl acetate

参数	数值
摩尔气体常数 $R/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	8.314 462 618
摩尔质量 $M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	86.09
临界温度 T_c/K	519.2
临界压力 p_c/kPa	4 092.18
临界密度 $\rho_c/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	3.7
三相点温度 T_{tp}/K	172.985
三相点压力 p_{tp}/kPa	$1.490\,523 \times 10^{-4}$
三相点饱和气密度 $\rho_{\text{tpv}}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$1.036\,3 \times 10^{-7}$
三相点饱和液密度 $\rho_{\text{tpl}}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	12.443
标准沸点温度 T_{nbp}/K	345.686
标准沸点饱和气密度 $\rho_{\text{nbpv}}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.036 614
标准沸点饱和液密度 $\rho_{\text{nbpl}}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	10.021
偏心因子 ω	0.362 6
理想气体性质参考温度 T_0/K	273.15
理想气体性质参考压力 p_0/kPa	1.0
参考点理想气体焓 $h_0^0/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	24 840.086 950 268 6
参考点理想气体熵 $s_0^0/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	107.374 206 571 5
常数 a_1	4.197 795 702 445 053 4
常数 a_2	1.694 320 036 021 856 0

表 3 乙酸乙烯辅助方程系数
Table 3 Parameters of the ancillary equations for vinyl acetate

i	饱和蒸气压		饱和液密度		饱和气密度	
	n_i	t_i	n_i	t_i	n_i	t_i
1	-8.563 39	1.000	-0.932 941	0.230	2.372 75	0.36
2	7.689 78	1.500	4.985 640	0.363	-5.133 19	0.40
3	-7.542 38	1.788	-4.006 700	0.620	-2.118 77	0.56
4	-3.258 80	4.500	7.968 910	1.200	-14.041 80	2.00
5	-13.369 40	20.800	-8.120 600	1.700	-45.024 40	5.00
6			3.132 610	2.360	-94.350 40	10.80
7					-451.828 00	24.50

2.1 临界点与三相点

临界点性质是流体重要的基础性质,也是开发状态方程和辅助方程的先决条件。由于临界点的特殊性质,很难通过实验手段准确测得,尤其是临界密度和临界压力,因此流体的临界参数往往以实验数据为参考,在状态方程拟合过程中根据临界点的特殊性质 ($(\text{d}p/\text{d}\rho)_{T_c} = 0, (\text{d}^2p/\text{d}\rho^2)_{T_c} = 0$) 添加限制条件最终确定临界温度和临界密度,而临界压力由状态方程通过计算得到。表 2 列出了三相点及临界点的实验数据,选取 Dolliver 等^[12]和 Stevens 等^[14]中的数据作为三相点温度和临界温度,临界密度由拟合确定,临界压力由状态方程计算得到。

表 2 乙酸乙烯的三相点及临界点实验数据
Table 2 Triple-point and critical-point parameters of vinyl acetate

性质	温度/K	压力/MPa
三相点参数	172.985 ^[12]	
临界点参数	519.110 ^[13]	4.185 ^[13]
	519.200	4.140 ^[14]

2.2 辅助方程

辅助方程包括饱和蒸气压方程、饱和气液密度方程,方程系数列于表 3。辅助方程为饱和和性质的迭代计算提供初值,以加快状态方程的开发进程。辅助方程的开发是根据 Maxwell 准则计算得到的饱和压力、密度数据拟合状态方程的,因此在状态方程的开发过程中也需要不断检验辅助方程的计算偏差,并重新拟合辅助方程。辅助方程的计算精度一般较高,可以根据它们快速获取饱和蒸气压以及饱和气液密度,但是最终饱和和性质的计算还是要通过状态方程的迭代计算求得。

2.2.1 饱和蒸气压方程

饱和蒸气压方程反映了气液饱和线上压力随温度变化的物理规律,能够直观地反映出流体所处的相态。因此,许多学者都研究过饱和蒸气压的方程模型^[15-23],以便快速直观地判断流体的相态。开发 Helmholtz 自由能状态方程时,常用的饱和蒸气压方程模型为

$$p_s = p_c \exp\left(\frac{T_c}{T} \sum_{i=1}^n n_i \theta^i\right) \tag{14}$$

式中: p_s 为饱和蒸气压; p_c 为临界压力; $\theta = 1 - T/T_c$ 。

2.2.2 饱和气液密度方程

饱和和气液密度也是判断流体相态的条件,通常将饱和液密度方程拟合为

$$\rho'/\rho_c = 1 + \sum_{i=1}^n n_i \theta^i \tag{15}$$

式中: ρ' 为饱和液密度。

饱和气密度方程通常拟合为

$$\ln(\rho''/\rho_c) = \sum_{i=1}^n n_i \theta^i \tag{16}$$

式中: ρ'' 为饱和气密度。

2.3 状态方程

乙酸乙烯纯质理想气体比定压热容 c_p^o 为温度 T 的函数,其无量纲形式如式(5)所示。式中 c_0 、 v_k 、 u_k 分别通过拟合理想气体定压比热容的数据得到,其值如表 4 所示。

表 4 乙酸乙烯理想气体比定压热容公式系数
Table 4 Coefficients of ideal-gas isobaric heat capacity of vinyl acetate

c_0	k	v_k	u_k/K
4.0	1	4.165 2	175
	2	13.729 4	1205
	3	13.115 8	3 560

将理想气体比定压热容公式代入式(4)中,获得具体的理想气体 Helmholtz 自由能公式,如式(6)所示。其中, $T_0=273.15\text{ K}$ 、 $p_0=1.0\text{ kPa}$ 作为计算焓和熵的积分起始点,而此状态的值通过设置标准沸点饱和和液状态下焓和熵均为 0 得到。 ρ_0 按照理想气体状态方程公式求得,即 $\rho_0=p_0/RT_0=0.440\,316\text{ mol/m}^3$ 。图 1 为理想气体比热容数据的偏差分布,可以看出,所有数据的偏差均落在 $\pm 2.5\%$ 内。

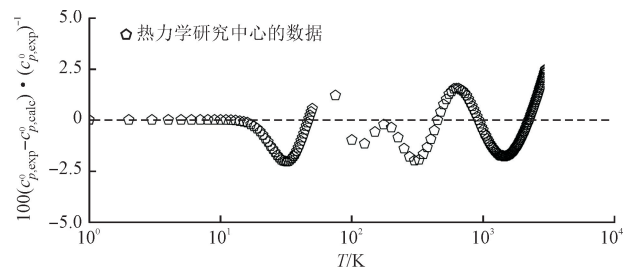


图 1 乙酸乙烯理想气体比定压热容偏差
Fig. 1 Deviations of the ideal-gas isobaric heat capacities of vinyl acetate

较之理想气体 Helmholtz 自由能,剩余流体部分的拟合就比较复杂,其形式也复杂得多。本文采用的剩余 Helmholtz 自由能的具体表达式为

$$\varphi^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^{I_{\text{Pol}}} n_i \delta^i \tau^{t_i} + \sum_{i=I_{\text{Pol}}+1}^{I_{\text{Pol}}+I_{\text{Exp}}} n_i \delta^i \tau^{t_i} \exp(-\delta^l) \tag{17}$$

式(17)中的各项系数列于表 5。状态方程适用范围:温度为 172.985~520 K,压力至 10 MPa,密度至 12.4 mol/d m³,温度可外推至 650 K,压力可外推至 100 MPa。依据各性质趋势,方程在实际应用中可外推至更高的压力(如 200 MPa)^[7,24-25],以满足混合物方程的开发与应用。

表 5 方程式(17)的系数
Table 5 Coefficients of equation (17)

i	n_i	t_i	d_i	l_i
1	0.951 670 3	0.125	1	
2	-1.930 538 1	1.125	1	
3	-0.083 027 544	1.250	2	
4	0.180 433 38	0.250	3	
5	-0.098 840 22	0.500	3	
6	0.000 058 712 099 6	0.750	8	
7	0.160 819	0.625	2	1
8	-0.003 017 870 3	2.000	3	1
9	-0.317 888	4.125	1	2
10	0.097 858 098	3.650	3	2
11	-0.073 406 627	4.125	4	2
12	-0.023 309 7	17.000	3	3

方程在不同区域内各性质的计算精度见表 6,该方程的计算精度使用 Span^[7] 方程通过与同一类型的多种流体分析比较得出。

表 6 乙酸乙烯状态方程计算精度

Table 6 Uncertainties of equations of state for vinyl acetate

参数	精度/%	
	$p\leqslant 30\text{ MPa}$	$p>30\text{ MPa}$
密度	0.2	0.5
声速	$1\sim 2^{\text{a}}$	2
比热容	$1\sim 2^{\text{a}}$	2
饱和蒸气压	0.2	
饱和液密度	0.2	
饱和气密度	0.4	

注: ^a 在液相区和在 $p>0.5p_c$ 的超临界区域为 2%,在气相区和类气相的超临界区域为 1%。

2.4 状态方程偏差分析

方程的精确度通过比较实验数据和状态方程计

算值的偏差确定。定义任意性质 X 实验值 X_{exp} 与状态方程计算值 X_{calc} 的偏差为

$$\Delta X = 100\left(\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}}{X_{\text{exp}}}\right)$$

(18)

根据上述定义,平均绝对偏差 Ω 定义为

$$\Omega = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} |\Delta X_i|$$

(19)

式中: N_{exp} 为实验点的总个数。

表 7 列出了本文搜集的乙酸乙烯热力学性质的实验数据,并已将全部数据转换为 ITS-90 温标。文献数据包括饱和性质、密度性质、声速、比热容等;同时也列出了状态方程计算值与各文献中实验数据的平均绝对偏差。

表 7 乙酸乙烯文献实验数据及偏差

Table 7 Literature experimental data and deviation of vinyl acetate

性质	文献	发表年份	实验点数	温度/K	压力/MPa	密度/ (mol · dm ⁻³)	平均绝对 偏差/%
理想气体 定压比热容	Diky 等 ^[26]	2016	14	200~1 500			0.25
	Daubert 等 ^[13]	1987	58	298~519	0.014 7~4.190		3.20
饱和蒸气压	Figursk 等 ^[27]	1978	14	325~346	0.048 0~0.101		0.08
	Oscarson 等 ^[28]	1987	12	328~399	0.053 4~0.433		2.60
	Stevens 等 ^[29]	1997	14	410~519	0.599 0~4.140		1.30
	Swamy 等 ^[30]	1965	9	340~355	0.0844~0.141		1.60
	Diky 等 ^[26]	2016	37	343~346	0.0940~0.102		0.67
	Zernov 等 ^[31]	1971	8	293~423	0.0100~0.710		7.00
	Kapoor 等 ^[32]	2005	3	303~313	0.101	10.4~10.7	0.98
密度	Rafiee 等 ^[33]	2016	5	293~313	0.087	10.5~10.8	0.04
	Rudoi-Kolker 等 ^[34]	1964	3	293~313	0.101	10.6~10.9	0.60
	Diky 等 ^[26]	2016	26	293~313	0.101	10.5~10.9	0.06
	Wisniak 等 ^[35]	2008	3	293~313	0.101	10.5~10.8	0.07
	本课题组实验测量 ^a		30	293~373	10~100	9.79~11.68	0.09
声速	Kapoor 等 ^[32]	2005	3	303~313	0.101		0.11
	Diky 等 ^[26]	2016	5	298	0.101		0.03

注: ^a 表示本课题组实验测量数据,见附录 A。

饱和蒸气压温度范围始于 293 K,远高于其三相点温度(172.985 K);在 350 K 以下, Figurski 等^[27]数据集一致性良好,为方程的开发提供了主要数据;350 K 以上的数据较为分散,主要在 Daubert 等^[13]和 Stevens 等^[29]数据集中反复挑选不同数据进行拟合。密度数据温度范围窄,且文献中压力仅涉及大气压,在拟合过程中,常压下使用 Rafiee 等^[33]的数据,高压下使用本课题组的实验测量数

据,声速共有大气压下的 8 个实验点。

图 2 展示了密度、饱和蒸气压和声速实验数据与状态方程的偏差。对于密度实验数据,除 Kapoor 等^[32]及 Rudoi-Kolker^[34]两篇文献外,方程在±0.3%内复现了其他文献中的数据。就饱和蒸气压而言,方程与 Figurski 等^[27]实验数据吻合较好,在高于 350 K 的温度范围,实验数据点分布较为杂乱,难以判断哪些实验数据点精度较高,在拟合过程中尽量

使数据的偏差平均分布在 0 偏差线两侧,以减少实验系统偏差的影响。声速的各实验点偏差均落在±0.3%内。

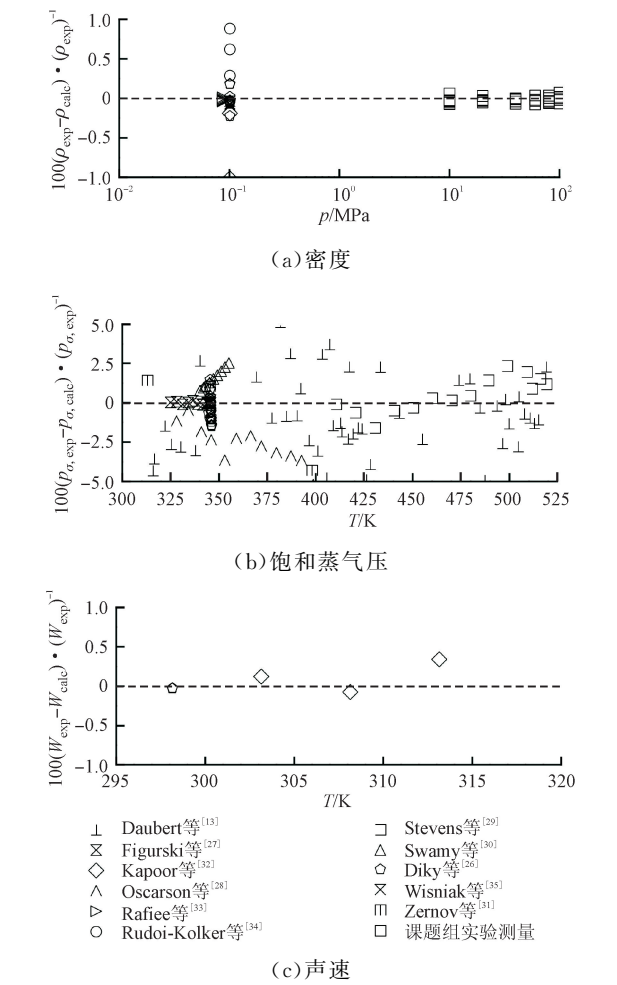


图 2 乙酸乙烯的文献数据与状态方程结果偏差

Fig.2 Deviations between literature data and equation of state results for vinyl acetate

表 8 乙酸乙烯与乙烯混合物临界温度和临界密度系数						
Table 8 Coefficients of critical temperature and critical density functions for vinyl acetate and ethylene						
参数	x_1	a_1	a_2	a_3	a_4	a_6
T_c	≤ 0.5	302.4	-419.7	427.1		
	> 0.5	420	-1 363.1	2 935.4	-2 190.9	
ρ_c	≤ 0.5	-7.03	60.27	-219.61	399.25	-268.65
	> 0.5	34.28	-376.93	2 069.39	-6 084.59	9 033.6
						-5 307.77

表 9 二元交互作用系数				
Table 9 Binary interaction coefficients				
$\beta_{T,ij}$	$\gamma_{T,ij}$	$\beta_{v,ij}$	$\gamma_{v,ij}$	F_{ij}
0.958	0.984	1.008	1.138	0.7

3 乙酸乙烯与乙烯混合物状态方程

3.1 临界参数

临界参数是流体重要的性质,对混合物迭代计算初始相态的判断起到关键作用。将本文方程计算所得的临界参数进行拟合,得到混合物临界温度和密度与摩尔分数的关系式,可快速提供临界参数,加速迭代计算过程。该关系式分别为

$$T_c = \begin{cases} x_1 T_{c1} + x_2 T_{c2} + x_2 \sum_{i=1}^3 a_i x_1^i, & x_1 \leq 0.5 \\ x_1 T_{c1} + x_2 T_{c2} + x_1 \sum_{i=1}^4 a_i x_2^i, & x_1 > 0.5 \end{cases} \quad (20)$$

$$\rho_c = \begin{cases} x_1 \rho_{c1} + x_2 \rho_{c2} + x_2 \sum_{i=1}^5 a_i x_1^i, & x_1 \leq 0.5 \\ x_1 \rho_{c1} + x_2 \rho_{c2} + x_1 \sum_{i=1}^6 a_i x_2^i, & x_1 > 0.5 \end{cases} \quad (21)$$

式中: x 表示摩尔分数;下标 c 表示临界参数; x 的下标 1、2 分别表示乙烯和乙酸乙烯;方程系数 $a_1 \sim a_6$ 列于表 8。

3.2 状态方程

将乙烯与乙酸乙烯二元相互作用参数(式(11)~(13))进行拟合,得到二元相互作用系数 F_{ij} 为 0.7,其中对比参数中二元交互作用系数见表 9,状态方程中二元作用项的方程系数列于表 10。方程的适用范围为:温度为 104~520 K,压力为 0.1~200 MPa,密度至 27 mol/dm³,此范围由两个纯质状态方程的适用范围以及混合物实验数据范围共同确定。

表 10 二元相互作用项的方程系数
Table 10 Equation coefficients of binary interaction terms

i	$n_{ij,k}$	$t_{ij,k}$	$d_{ij,k}$	$\eta_{ij,k}$	$\epsilon_{ij,k}$	$\beta_{ij,k}$	$\gamma_{ij,k}$
1	0.758 800	1.02	1				
2	-0.438 600	0.71	2				
3	-0.022 730	1.57	3				
4	45.050	3.41	1	1.34	0.59	1.07	0
5	-2.291	2.12	1	1.45	1.90	1.06	0
6	-62.510	3.28	1	0.96	0.87	1.11	0
7	33.320	3.37	2	1.33	1.12	1.20	0
8	-12.140	3.40	1	1.90	1.43	1.23	0

3.3 偏差分析

表 11 列出了乙酸乙烯与乙烯二元混合物相平衡和密度实验数据。在方程开发过程中,表 11 中的实验数据全部被使用,并且会反复调整权重以判断数据点的偏差合理性。密度数据目前仅有 Sülzner 等^[3]于 1998 报道的一篇文献,该文献的平均绝对偏差为 1.82%。图 3 和 4 分别展示了密度实验数据与文献数据随温度、压力分布的偏差。

检验状态方程的合理性往往通过是否能复现实验数据比较状态方程计算值与实验数据的偏差情况进行判断。Sülzner 等^[3]发表的文献中,温度落在

298.15、323.15 和 373.15 K,对于 298.15 K 数据点,状态方程与实验数据偏差在-4%~4%内均匀分布;当温度达到 323.15 K 时,偏差落在±3%内,与实验数据较为吻合;温度为 373.15 K 时,状态方程计算值与实验数据偏差分布于-4%~2%区间内。

Sülzner 等^[3]的文献中乙酸乙烯与乙烯二元混合工质的密度实验数据,压力分布于 50~195 MPa。从图 4 可以得出,状态方程计算值与实验数据在压力 50~195 MPa 内的偏差分布在±4%内,随着压力的升高,状态方程对于实验数据的偏差不断减小,表明状态方程在高压区域内计算精确度表现良好。

表 11 乙酸乙烯与乙烯混合物文献实验数据及偏差
Table 11 Literature experimental data and deviations of vinyl acetate and ethylene

性质	文献作者	发表年份	实验 点数	乙酸乙烯 摩尔比	温度/K	压力/MPa	密度/ (mol·dm ⁻³)	平均绝对 偏差/%
气液相平衡	Zernov 等 ^[31]	1971	57	0.49~1.00	293~423	0.20~7.09		0.54
密度	Sülzner 等 ^[3]	1998	75	0.10~0.81	298~373	50~195	10.8~18.9	1.73
压缩因子	Zernov 等 ^[36]	1973	462	0~1	293~423	19~118		4.26

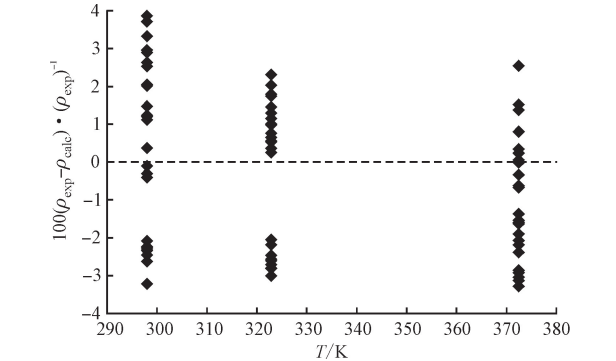


图 3 乙酸乙烯与乙烯混合物密度数据^[3]随温度分布的偏差
Fig. 3 Deviations of vinyl acetate and its mixture with ethylene density data^[3] with temperature distribution

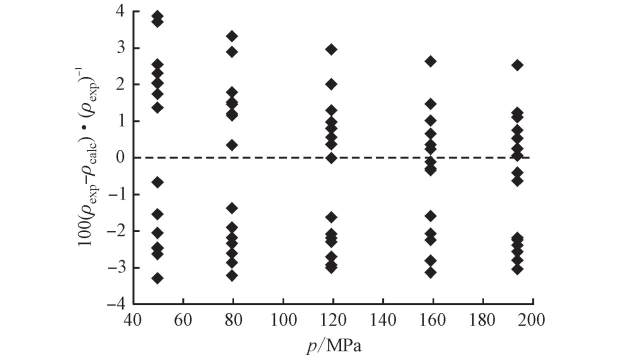


图 4 乙酸乙烯与乙烯混合物密度数据^[3]随压力分布的偏差
Fig. 4 Deviations of vinyl acetate and its mixture with ethylene density data^[3] with pressure distribution

4 乙酸乙烯与乙烯状态方程应用

4.1 压缩性性质计算

根据前文开发混合物状态方程,将压缩性相关参数推导为 Helmholtz 自由能的关系式,各参数的具体表达式如下。

比热比 K

$$K = c_p / c_v \quad (22)$$

压力导数压缩因子 Z_p

$$Z_p = \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T =$$

$$\frac{1}{\rho RT} - \frac{p}{\rho^2 RT} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{Z}{p} - \frac{Z}{\rho} \left/ \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \right. \quad (23)$$

温度导数压缩因子 Z_T

$$Z_T = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p =$$

$$\left(\partial \frac{p}{\rho RT} / \partial T \right)_p = -\frac{Z}{T} - \frac{Z}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho / \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \quad (24)$$

压缩性函数 X 、压缩性函数 Y 分别为

$$X = \frac{T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p = -1 - \frac{T}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho / \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \quad (25)$$

$$Y = 1 - \frac{p}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = \frac{p}{\rho} / \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \quad (26)$$

温度定熵指数 K_T

$$K_T = [1 - (K - 1)Y / K(1 + X)]^{-1} \quad (27)$$

容积定熵指数 K_v

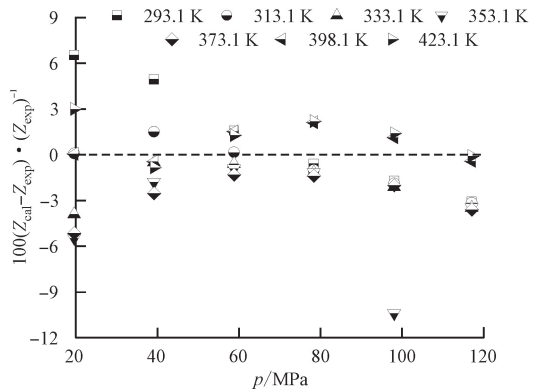
$$K_v = K / Y \quad (28)$$

4.2 混合物压缩因子计算结果与分析

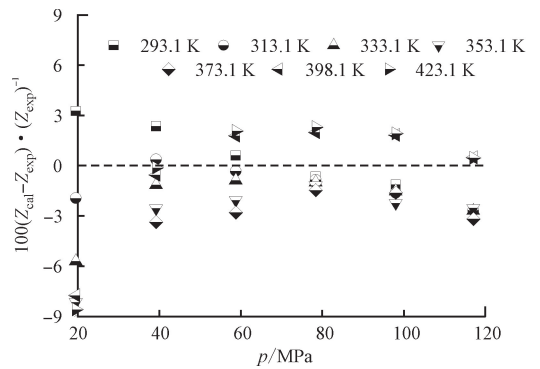
针对乙酸乙烯与乙烯二元混合工质压缩性质参数搜集实验数据。目前对于乙酸乙烯与乙烯混合物压缩性质参数相关报道较少,Zernov 等^[36]对乙酸乙烯与乙烯混合物压缩性系数进行了报道,测量温度范围为 293.1~423.1 K,压力范围为 19.6~117.7 MPa,选择乙酸乙烯摩尔比分别为 15%、30%、50% 和 70% 时状态方程计算值与文献^[36]实验数据进行比较,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,当乙酸乙烯摩尔比为 15% 时,混合物压缩因子计算值与文献^[36]数据最大偏差为 6.5%,平均偏差为 0.87%,实验点偏差分布于 -10.35%~6.5% 之间;当乙酸乙烯摩尔比为 30%

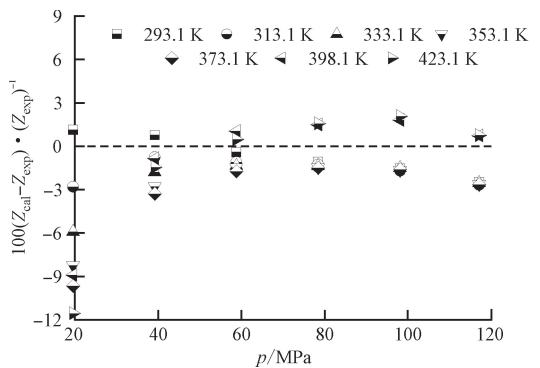
时,混合物压缩因子计算值与文献数据最大偏差为 -9.33%,平均偏差为 -1.49%,实验点偏差分布于 -9.33%~3.26% 之间;当乙酸乙烯摩尔比为 50% 时,混合物压缩因子计算值与文献数据最大偏差为 -11.55%,平均偏差为 -1.9%,实验点偏差分布于 -11.55%~2.06% 之间;当乙酸乙烯摩尔比为 70% 时,混合物压缩因子计算值与文献数据最大偏差为 -8.78%,平均偏差为 -2.1%,实验点偏差分布于 -8.78%~1.44% 之间。总体来看,混合物压缩因子计算值与文献^[36]数据在压力为 20 MPa 时偏差较大,在其他压力条件下计算值与文献^[36]数据吻合较好。



(a) 乙酸乙烯摩尔比为 15%



(b) 乙酸乙烯摩尔比为 30%



(c) 乙酸乙烯摩尔比为 50%

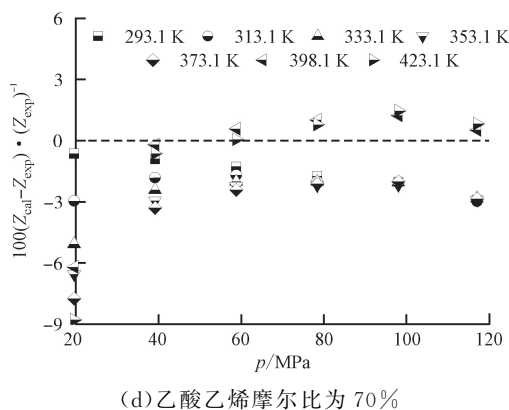


图 5 不同乙酸乙烯摩尔占比时压缩因子计算值与文献 [36] 数据偏差

Fig. 5 Deviations between the calculated compression factor values and the Ref. [36] data at different molar ratio of vinyl acetate

5 结 论

(1) 在广泛搜集文献的基础上, 结合纯质状态方程模型开发了乙酸乙烯 Helmholtz 自由能状态方程, 方程计算范围为: 温度 172.985~520 K, 压力至 10 MPa, 密度至 12.4 mol/dm³, 温度可外推至 650 K, 压力可外推至 100 MPa。

(2) 基于 GERG-2008 天然气混合物状态方程, 开发了乙酸乙烯与乙烯混合物状态方程, 对比发现状态方程密度计算值与文献数据在压力范围 50~195 MPa 内的偏差分布在 ±4% 内, 随着压力升高, 状态方程对于实验数据的偏差不断减小, 表明状态方程在高压区域内计算精确度表现良好。

(3) 将压缩性相关参数推导为 Helmholtz 自由能的关系式, 对混合物压缩因子进行计算检验发现: 混合物压缩因子计算值与文献数据在压力为 20 MPa 时偏差较大, 在其他压力条件下计算值与文献 [36] 数据吻合较好, 偏差总体分布在 ±3%。

参考文献:

[1] 肖铭. 乙酸乙烯酯的供需现状及未来发展趋势 [J]. 精细与专用化学品, 2021, 29(4): 5-8.
XIAO Ming. Supply and demand status of vinyl acetate and its development trend [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2021, 29(4): 5-8.

[2] 柳杰. 简述高压聚乙烯装置压缩机管道支架设计 [J]. 当代化工研究, 2022(9): 141-143.
LIU Jie. Briefly describe the design of the pipeline support for the compressor of the high pressure polyethylene plant [J]. Modern Chemical Research, 2022

(9): 141-143.

[3] SÜLZNER U, LUFT G. Viscosity of alcohol-ethene mixtures at pressures up to 195 MPa [J]. International Journal of Thermophysics, 1998, 19(1): 43-69.

[4] CLAPEYRON E. Memoire sur la puissance motrice de la chaleur [J]. Journal de l'Ecole Polytechnique, 1834, XIV: 153-190.

[5] PENG Dingyu, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state [J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976, 15(1): 59-64.

[6] SOAVE G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state [J]. Chemical Engineering Science, 1972, 27(6): 1197-1203.

[7] SPAN R. Multiparameter equations of state: an accurate source of thermodynamic property data [M]. Berlin, Germany: Springer, 2000.

[8] SMUKALA J, SPAN R, WAGNER W. New equation of state for ethylene covering the fluid region for temperatures from the melting line to 450 K at pressures up to 300 MPa [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2000, 29(5): 1053-1121.

[9] SCHMIDT R, WAGNER W. A new form of the equation of state for pure substances and its application to oxygen [J]. Fluid Phase Equilibria, 1985, 19(3): 175-200.

[10] JACOBSEN R T, STEWART R B, JAHANGIRI M. A thermodynamic property formulation for nitrogen from the freezing line to 2 000 K at pressures to 1 000 MPa [J]. International Journal of Thermophysics, 1986, 7(3): 503-511.

[11] KUNZ O, WAGNER W. The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: an expansion of GERG-2004 [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2012, 57(11): 3032-3091.

[12] DOLLIVER M A, GRESHAM T L, KISTIAKOWSKY G B, et al. Heats of organic reactions: VI Heats of hydrogenation of some oxygen-containing compounds [J]. Journal of the American Chemical Society, 1938, 60(2): 440-450.

[13] DAUBERT T E, JALOWKA J W, GOREN V. Vapor pressure of 22 pure industrial chemicals [J]. AIChE Symposium Series, 1987, 83(256): 128-156.

[14] STEVENS R M M, BAKX A, VAN DER NEUT P R H, et al. High-pressure vapor-liquid equilibria of the ternary system carbon dioxide + vinyl acetate + 2-butanol. Experimental and modeling results [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1997, 42(6): 1280-1284.

[15] ANTOINE C. Tensions des vapeurs: nouvelle relation entre les tensions et les temperatures [J]. Comptes

- Rendus Hebdomadaires Des Séances De Lacadémie Des Sciences, 1888, 107: 681-684.
- [16] FROST A A, KALKWARF D R. A semi-empirical equation for the vapor pressure of liquids as a function of temperature [J]. The Journal of Chemical Physics, 1953, 21(2): 264-267.
- [17] RIEDEL L A. A new universal vapor pressure formula [J]. Chemie Ingenieur Technik, 1954, 26(5): 259-264.
- [18] MILLER D G. Derivation of two equations for the estimation of vapor pressures [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1964, 68(6): 1399-1408.
- [19] THEK R E, STIEL L I. A new reduced vapor pressure equation [J]. AIChE Journal, 1966, 12(3): 599-602.
- [20] GOODWIN R D. Nonanalytic vapor pressure equation with data for nitrogen and oxygen [J]. Journal of Research of the Notional Bureau of Standards: A Physics and Chemistry, 1969, 73A(5): 487-491.
- [21] AMBROSE D, COUNSELL J F, DAVENPORT A J. The use of Chebyshev polynomials for the representation of vapour pressures between the triple point and the critical point [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1970, 2(2): 283-294.
- [22] WAGNER W. New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations [J]. Cryogenics, 1973, 13(8): 470-482.
- [23] WU J T, LIU Z G. An accurate vapor pressure equation with good extrapolation characteristics [J]. International Journal of Thermophysics, 2005, 26(3): 767-784.
- [24] LEMMON E W, SPAN R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2006, 51(3): 785-850.
- [25] LEMMON E W, JACOBSEN R T. A new functional form and new fitting techniques for equations of state with application to pentafluoroethane (HFC-125) [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2005, 34(1): 69-108.
- [26] DIKY V, MUZNY C D, SMOLYANITSKY A Y, et al. Thermodata engine (TDE) version 10. 1 (pure compounds, binary mixtures, ternary mixtures, and chemical reactions): NIST standard reference database 103b [EB/OL]. (2016-07-14)[2023-12-01]. <https://www.nist.gov/publications/thermodata-engine-tde-version-101-pure-compounds-binary-mixtures-ternary-mixtures-and>.
- [27] FIGURSKI G, MUHLENBRUCH M. Liquid-gas equilibrium of an acetone(1)+vinylacetate(2) system at 760 torr [J]. Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics, 1978, 259(2): 357-362.
- [28] OSCARSON J L, LUNDELL S O, CUNNINGHAM J R. Phase equilibria for ten binary systems [J]. AIChE Symposium Series, 1987, 83(256): 1-17.
- [29] STEVENS R M M, VAN ROERMUND J C, JAGER M D, et al. High-pressure vapour-liquid equilibria in the systems carbon dioxide + 2-butanol, + 2-butyl acetate, + vinyl acetate and calculations with three EOS methods [J]. Fluid Phase Equilibria, 1997, 138(1/2): 159-178.
- [30] SWAMY P A, VAN WINKLE M. Vapor-liquid equilibria at 760 Mm. mercury for the system vinyl acetate-2,4-Dimethyl pentane [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1965, 10(3): 214-215.
- [31] ZERNOV V S, KOGAN V B, LYUBETSKII S G. Liquid-vapor phase equilibria in binary systems: III liquid-vapor equilibrium in the ethylene-vinyl acetate system [J]. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 1971, 44: 1819-1823.
- [32] KAPOOR S, RATTAN V K. Vapor-liquid equilibria and excess properties of the binary system vinyl acetate + p-xylene [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005, 50(6): 1897-1901.
- [33] RAFIEE H R, FROUZESH F, MIRI S. Volumetric properties for binary mixtures of ethyl acetate, vinyl acetate and tert-butyl acetate with 1-propanol and isobutanol at $T = (293.15 - 313.15)$ K and $P = 0.087$ MPa [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 213: 255-267.
- [34] RUDOI-KOLKER V M, GRIGORYAN K A. Density and viscosity of ternary system of acetaldehyde + acetic acid + vinyl acetate [J]. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 1964, 37: 1622-1623.
- [35] WISNIAK J, CORTEZ G, PERALTA R D, et al. Density, excess volume, and excess coefficient of thermal expansion of the binary systems of dimethyl carbonate with butyl methacrylate, allyl methacrylate, styrene, and vinyl acetate at $T = (293.15, 303.15, \text{ and } 313.15)$ K [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2008, 40(12): 1671-1683.
- [36] ZERNOV V S, KOGAN V B, LYUBETSKII S G, et al. Compressibility of an ethylene-vinyl acetate system [J]. Zhurnal Prikladnoi Khimii, 1973, 48(8): 1829-1831.

(编辑 亢列梅)

附录 A

表 A1 课题组实验测量值及偏差

Table A1 Experimental data measured by our group and deviations compared with calculation results from equations of state

温度/K	压力/ MPa	密度实验值/ (kg·m ⁻³)	密度计算值/ (kg·m ⁻³)	偏差 /%
293.025	10.000	942.081	941.993	−0.009
293.022	20.000	951.367	951.170	−0.021
293.013	40.000	967.721	967.459	−0.027
293.018	60.000	982.078	981.647	−0.044
293.022	80.000	994.504	994.268	−0.024
293.025	99.999	1006.107	1005.658	−0.045
313.060	9.999	917.950	918.765	0.089
313.062	20.000	928.574	929.234	0.071
313.063	40.000	946.606	947.511	0.096
313.065	60.001	962.054	963.189	0.118
313.044	80.000	976.454	976.963	0.052
313.061	99.997	988.732	989.300	0.057
333.099	10.000	893.469	894.659	0.133
333.097	20.000	905.554	906.678	0.124
333.075	40.000	926.175	927.254	0.117
333.089	60.000	943.575	944.584	0.107
333.082	80.001	958.342	959.633	0.135
333.090	100.001	971.826	972.969	0.118
353.012	10.000	868.178	869.495	0.152
353.010	19.999	882.085	883.381	0.147
352.988	40.000	905.508	906.618	0.123
353.004	60.000	924.503	925.799	0.140
353.009	80.000	940.520	942.234	0.182
353.004	100.005	955.039	956.663	0.170
372.376	10.002	842.893	843.090	0.023
372.394	20.003	858.875	859.250	0.044
372.413	39.996	884.775	885.585	0.092
372.428	59.998	905.642	906.833	0.132
372.436	80.000	923.112	924.766	0.179
372.441	99.995	938.480	940.357	0.200