

采用 Peng-Robinson 方程和体积平移的脂肪酸甲酯液相密度预测

蔡凌霄, 张钰婧, 王晓坡

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了提高经典的 Peng-Robinson 立方型状态方程(PR 方程)预测脂肪酸甲酯高压液相密度的精度,并为生物柴油的进一步工程应用提供可靠的密度预测方法,在对文献中发表的 19 种饱和脂肪酸甲酯和 6 种不饱和脂肪酸甲酯的常压液相密度实验数据进行收集的基础上,采用体积平移法对 PR 方程进行了修正。分析发现,体积平移量与所研究的脂肪酸甲酯中的碳原子数、双键数以及温度存在一定的规律,并获得了其定量关系式,得到了可以预测同系列脂肪酸甲酯液相密度的体积平移的 PR 方程(VTPR 方程)。结果表明,利用所提 VTPR 方程计算得到的脂肪酸甲酯常压密度与实验数据的总体相对偏差为 0.30%。将所提 VTPR 方程用于预测脂肪酸甲酯高压条件下的密度,预测值与实验数据的总体相对偏差为 0.50%,可以满足实际工程的需要。

关键词: 脂肪酸甲酯;密度;体积平移;Peng-Robinson 方程

中图分类号: TK121 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202312007 **文章编号:** 0253-987X(2023)12-0072-08

Prediction of the Liquid Density of Fatty Acid Methyl Ethyl Based on the Peng-Robinson Equation and Volume Translation

CAI Lingxiao, ZHANG Yujing, WANG Xiaopo

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To improve the accuracy of the classical Peng-Robinson cubic equation of state (PR equation) to predict the high-pressure liquid density of fatty acid methyl esters, and to provide a reliable density prediction method for the further application of the biodiesel in engineering, the experimental density data of 19 saturated fatty acid methyl esters and 6 unsaturated fatty acid methyl esters at atmospheric pressure issued in the literatures were collected and the PR equation was modified using the volume translation method. According to the investigation, there were regular trends between the values of the volume translation and the temperature, carbon atom numbers and double bond numbers of the fatty acid methyl esters, and the quantitative relationship was obtained. Based on this, a new PR equation based on volume translation (VTPR equation) used to predict the density of the homologous fatty acid methyl esters was obtained. The investigation results show that the overall average relative deviation between the density of the fatty acid methyl esters at atmospheric pressure calculated with the proposed VTPR equation and the experimental density data is 0.30% and that between such density under high pressure predicted

收稿日期: 2023-06-19。 作者简介: 蔡凌霄(1999—),女,硕士生;王晓坡(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(51936009);陕西省自然科学基金资助项目(2021JQ-265)。

网络出版时间: 2023-08-15

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20230814.1722.004.html>

with the equation and the experimental data is 0.50%. It indicates that the VTPR equation can meet the requirement of the practical engineering.

Keywords: fatty acid methyl ester; density; volume translation; Peng-Robinson equation of state

脂肪酸酯(包括脂肪酸甲酯和脂肪酸乙酯)是一类由脂肪酸和醇类通过酯化反应生成的有机化合物,是可再生替代燃料生物柴油的主要成分。为了更好地表征生物柴油燃料特性并优化发动机喷嘴等的构型及尺寸,掌握不同链长的脂肪酸酯类物质的密度特性十分必要^[1-2]。

目前,已获得的脂肪酸酯类物质的密度实验数据并不全面,尤其缺少高压条件下的数据^[3]。因此,建立可靠的热力学模型,预测脂肪酸酯在不同状态下的密度对于工程应用具有重要的意义。Oliveira等^[4]建立了一个针对 C8:0~C24:0 的脂肪酸酯的 soft-SAFT 状态方程,获得了方程中的参数。Dardon^[5]将基团贡献法与 Murnaghan 方程相结合,预测脂肪酸甲酯(C10:0~C24:0)压力最高达 200 MPa 下的液相密度,预测值绝对平均偏差基本都在 0.1%以内。朱山杉等^[6]对 Tait 方程进行了改进,使之可以预测脂肪酸酯的高压液相密度。此外,体积平移的立方型状态方程因其形式简单、预测精度高等优点,一直是国内外学者研究的热点。Schedemann等^[7]和 Do Carmo 等^[8]结合体积平移法对传统的

Peng-Robinson(PR)方程进行了修正,得到了体积平移的 PR(VTPR)方程,并将其应用于脂肪酸酯类物质的密度预测,但其体积平移量均为常数,所建立的模型不能外推至高温区的密度。此外,这些模型无法预测同类脂肪酸酯的密度。

为了进一步提升 VTPR 方程的预测能力,本文利用 25 种脂肪酸甲酯(包括 19 种饱和脂肪酸甲酯和 6 种不饱和脂肪酸甲酯)的常压密度实验数据,获得了体积平移量与温度和脂肪酸甲酯碳原子数之间的关系,以此构建了新的 VTPR 方程,并评估了新方程预测高压条件下密度的能力。

1 脂肪酸甲酯相关信息及 VTPR 方程

本文所研究的 25 种脂肪酸甲酯的基本信息如表 1 所示。构建 VTPR 方程需要知道物质的临界温度 T_c 、临界压力 p_c 、临界比体积 V_c 及偏心因子 ω 等。部分脂肪酸甲酯会在到达临界点之前发生分解反应,无法通过实验获得其临界性质^[9]。因此,对于缺乏临界数据的脂肪酸甲酯,本文采用 Do Carmo 等的基团贡献法获得^[8,10],结果如表 1 中带下划线的数据所示。

表 1 脂肪酸甲酯的基本信息
Table 1 Information of fatty acid methyl esters

物质	简称	分子式	$M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	T_c/K	p_c/MPa	$V_c/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	ω
己酸甲酯	^S C6:0	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.18	612.00 ^[11]	2.880 ^[11]	455.9	0.476 9
庚酸甲酯	^S C7:0	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	626.00 ^[11]	2.530 ^[11]	512.5	0.520 4
辛酸甲酯	^S C8:0	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	646.00 ^[11]	2.340 ^[11]	569.1	0.563 5
壬酸甲酯	^S C9:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	665.00 ^[11]	2.060 ^[11]	625.7	0.606 4
癸酸甲酯	^S C10:0	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186.29	675.00 ^[11]	1.930 ^[11]	682.3	0.648 8
十一酸甲酯	^S C11:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.32	694.00 ^[11]	1.750 ^[11]	738.9	0.690 9
月桂酸甲酯	^S C12:0	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214.34	709.00 ^[11]	1.520 ^[11]	795.5	0.732 6
十三酸甲酯	^S C13:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.37	722.93	1.529	852.1	0.773 8
肉豆蔻酸甲酯	^S C14:0	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242.40	730.00 ^[12]	1.320 ^[12]	908.7	0.814 6
十五酸甲酯	^S C15:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	748.50	1.323	965.3	0.854 9
棕榈酸甲酯	^S C16:0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.45	760.00 ^[12]	1.170 ^[12]	1 021.9	0.894 8
十七酸甲酯	^S C17:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	771.53	1.156	1 078.5	0.934 3
硬脂酸甲酯	^S C18:0	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298.50	785.00 ^[12]	1.080 ^[12]	1 135.1	0.973 3
十九酸甲酯	^S C19:0	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.53	792.47	1.019	1 191.7	1.011 8
二十酸甲酯	^S C20:0	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326.56	802.27	0.959	1 248.3	1.049 9
二十一酸甲酯	^S C21:0	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340.58	811.67	0.905	1 304.9	1.087 6
山嵛酸甲酯	^S C22:0	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354.61	820.71	0.854	1 361.5	1.124 9
二十三酸甲酯	^S C23:0	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368.64	829.40	0.808	1 418.1	1.161 7

续表

物质	简称	分子式	$M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	T_c/K	p_c/MPa	$V_c/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	ω
二十四烷酸甲酯	^S C24:0	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382.66	837.78	0.766	1 474.7	1.198 1
棕榈油酸甲酯	^U C16:1	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268.43	764.03	1.282	1 001.3	0.880 3
油酸甲酯	^U C18:1	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296.49	777.00 ^[13]	1.210 ^[13]	1 114.5	0.959 1
亚油酸甲酯	^U C18:2	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294.47	778.00 ^[13]	1.240 ^[13]	1 093.9	0.944 9
亚麻酸甲酯	^U C18:3	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292.46	779.00 ^[13]	1.440 ^[13]	1 073.3	0.930 7
顺-11-二十烯酸甲酯	^U C20:1	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324.54	805.38	0.991	1 227.7	1.036 1
芥酸甲酯	^U C22:1	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	352.59	817.00 ^[13]	0.960 ^[13]	1 340.9	1.111 4

注:C*x*:*y*中,*x*代表脂肪酸酯中的碳原子数,*y*代表脂肪酸酯中的不饱和键数;上标 S 代表饱和脂肪酸酯;上标 U 代表不饱和脂肪酸酯。

脂肪酸甲酯在常压条件下的密度实验数据如表 2 所示,共计 837 个数据点。

表 2 脂肪酸甲酯常压密度实验信息

Table 2 Information of the experimental density of fatty acid methyl esters at atmospheric pressure

物质	T/K	数据量	c_1
^S C6:0 ^[14-15]	273.15~405.23	66	-0.002 14
^S C7:0 ^[14-15]	273.15~418.93	61	-0.005 15
^S C8:0 ^[14-16]	273.15~448.74	80	-0.005 36
^S C9:0 ^[14-15]	273.15~453.14	30	-0.009 65
^S C10:0 ^[14,16-18]	273.15~393.15	91	-0.009 56
^S C11:0 ^[14]	293.09~353.13	13	-0.012 90
^S C12:0 ^[14,16,19-20]	283.15~413.15	89	-0.018 60
^S C13:0 ^[14]	273.15~348.13	12	-0.014 99
^S C14:0 ^[14,16,21]	293.15~393.15	60	-0.020 69
^S C15:0 ^[14]	293.14~353.15	15	-0.018 58
^S C16:0 ^[14,22]	304.35~415.67	67	-0.022 77
^S C17:0 ^[14]	313.13~353.13	6	-0.021 16
^S C18:0 ^[14]	313.15~363.15	16	-0.023 23
^S C19:0 ^[14]	313.13~353.13	6	-0.024 15
^S C20:0 ^[14]	323.15~373.15	11	-0.025 44
^S C22:0 ^[14]	333.15~373.15	9	-0.028 04
^S C24:0 ^[14]	338.15~373.15	8	-0.030 45
^U C16:1 ^[14]	278.15~363.15	18	-0.018 73
^U C18:1 ^[14,23]	270.00~470.00	59	-0.016 93
^U C18:2 ^[7,14,23]	270.00~470.00	57	-0.016 74
^U C18:3 ^[14]	278.15~363.15	25	-0.008 74
^U C20:1 ^[14]	278.15~373.15	20	-0.025 41
^U C22:1 ^[14]	278.15~363.15	18	-0.023 00

体积平移的概念由 Martin^[24] 在 1979 年提出,该方法可大大改善立方型状态方程对物质液相密度的预测能力,因此得以广泛应用。VTPR 方程的表达式为

$$p = \frac{RT}{V+c-b} - \frac{a}{(V+c)^2 + 2b(V+c) + b^2}$$

(1)

式中:*c* 为体积平移量,可表示为由状态方程计算得到的流体摩尔体积 V^{PR} 与对应的实验值 V^{exp} 的差;*p* 为压力,Pa;*R* 为通用气体常数,通常取 8.314 J·(mol·K)⁻¹; *T* 为温度,K;*V* 为摩尔体积,m³·mol⁻¹; *a* 和 *b* 为描述分子间相互作用和占据体积的参数,表达式为

$$a = 0.457\ 24 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha(T)$$

(2)

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

(3)

$$m = 0.374\ 64 + 1.542\ 26\omega - 0.269\ 92\omega^2 (\omega \leq 0.491)$$

(4)

$$m = 0.379\ 642 + 1.485\ 03\omega - 0.164\ 423\omega^2 + 0.016\ 666\omega^3 (\omega > 0.491)$$

(5)

$$b = 0.077\ 80 \frac{RT_c}{p_c}$$

(6)

式中:*T_r* 为对比温度, $T_r = T/T_c$ 。

需要说明的是,Abudour 等^[25] 也建立了一个体积平移的 VTPR 方程。该模型中,体积平移量 *c* 的表达式如下

$$-c = c_0 - \delta_c \left(\frac{0.35}{0.35 + d} \right)$$

(7)

$$\delta_c = (Z_c^{\text{EoS}} - Z_c) \frac{RT_c}{p_c} = (0.307\ 4 - Z_c) \frac{RT_c}{p_c}$$

(8)

$$d = \frac{1}{RT_c} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = \frac{V^2}{RT_c} \left[\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a(V-b)}{(V^2 + 2Vb - b^2)} \right]$$

(9)

$$c_0 = \frac{RT_c}{p_c} [c_1 - (0.004 + c_1) e^{-2d}]$$

(10)

式中:*c*₀ 为远离临界区域的体积平移校正项;*d* 为距离系数; δ_c 为临界体积校正项;*Z_c* 为实际临界压缩因子;*Z_c^{EoS}* 为状态方程推算的临界压缩因子; ρ 为摩尔密度;*c*₁ 为流体特定参数。为了与本文所建立的模型进行比较,利用脂肪酸甲酯的常压密度数据重新

拟合了该方程中的可调参数 c_1 , 结果列于表 2 中。

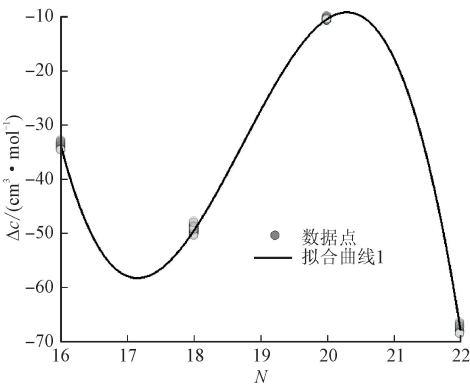
2 结果与讨论

根据式(1)~(6)以及脂肪酸甲酯的常压密度实验数据,计算得到各物质的体积平移量。图 1(a)和 1(b)分别给出了体积平移量 c_{sat} 随饱和脂肪酸甲酯中的碳原子数 N 和温度 T 的变化情况。从图 1(a)可以看出,体积平移量随着饱和脂肪酸甲酯的碳原子数的增大而增加。从图 1(b)可以看出,不同饱和脂肪酸甲酯的体积平移量随温度的增加呈近似线性的关系。因此,本文在构建体积平移量时综合考虑了饱和脂肪酸甲酯碳原子数和温度两个因素的影响,提出表达式

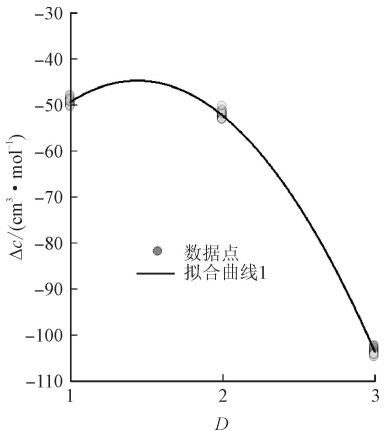
$$c_{\text{sat}} = k_1 + k_2 N + k_4 N^2 + k_6 N^3 + (k_3 + k_5 N + k_7 N^2) T \tag{11}$$

不饱和脂肪酸甲酯相较于饱和脂肪酸甲酯在分子结构上多一个或多个碳碳双键。本文定义不饱和脂肪酸甲酯剩余体积平移量 Δc 为其所需的体积平移量 c_{unsat} 与对应碳原子数的饱和脂肪酸甲酯的体积平移量之差,即 $\Delta c = c_{\text{unsat}} - c_{\text{sat}}$ 。

在此基础上,分析了剩余体积平移量分别与碳原子数 N 和双键数 D 的关系,如图 2 所示。



(a) $D=1$ 时剩余体积平移量随碳原子数的变化



(b) $N=18$ 时剩余体积平移量随双键数的变化

图 2 剩余体积平移量随不饱和脂肪酸甲酯碳原子数 N 和双键数 D 的变化

Fig. 2 Variation of excess volume translation with carbon number N of the unsaturated fatty acid methyl esters and double bond number D

对于不饱和脂肪酸甲酯,提出体积平移函数表达式

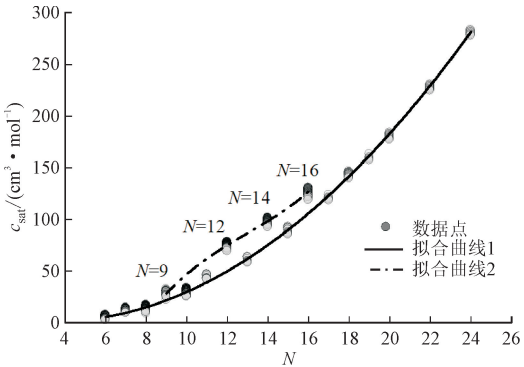
$$\Delta c = l_1 + l_2 N + l_3 N^2 + l_4 N^3 + l_5 D + l_6 D^2 \tag{12}$$

$$c_{\text{unsat}} = c_{\text{sat}} + \Delta c \tag{13}$$

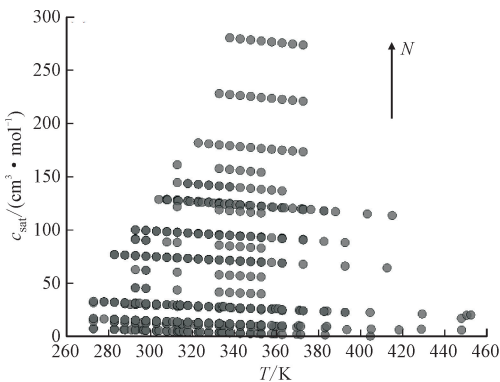
结合常压密度实验数据采用最小二乘法获得式(11)和(12)中的系数,目标函数为

$$F = \frac{100}{K} \sum_{i=1}^K \frac{|\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{cal}}|}{\rho_i^{\text{exp}}} \tag{14}$$

式中: K 代表数据点的总数量; ρ_i^{exp} 和 ρ_i^{cal} 分别表示密度的实验值和计算值。需要说明的是,对于碳原子数为 9、12、14 和 16 的饱和脂肪酸甲酯,其体积平移量的变化规律与其他碳原子数不一致(如图 1 所示),因此对这几种物质单独进行了回归。表 3 给出了式(11)和式(12)的参数回归值。



(a) 体积平移量随碳原子数的变化



(b) 体积平移量随温度的变化

图 1 体积平移量随饱和脂肪酸甲酯碳原子数和温度的变化

Fig. 1 Variation of volume translation with the carbon number in saturated fatty acid methyl esters and temperature

表 3 式(11)和式(12)的参数回归值
Table 3 Regressed values for the coefficients in Eq. (11) and (12)

参数	数值		参数	数值
	N=9,12,14,16	其他		
k_1	-499.500 0	9.798 0	l_1	$2.026\ 3\times10^4$
k_2	113.000 0	-2.410 0	l_2	$-3.304\ 9\times10^3$
k_3	0.076 9	-0.005 5	l_3	177.691 7
k_4	-7.609 0	0.670 7	l_4	-3.162 3
k_5	-0.016 6	-0.006 7	l_5	69.610 0
k_6	0.195 9	0	l_6	-24.160 0
k_7	0.000 3	0		

为了比较本文所建立的 VTPR 方程的优劣,与原始 PR 方程、Do Carmo 所建立的 VTPR 方程(D-VTPR 方程)以及 Abudour 建立的 VTPR 方程(A-VTPR 方程)进行了比较。表 4 给出了这 4 种方程密度预测值与实验值的相对偏差。总体来看,本文提出的 VTPR 方程对饱和以及不饱和脂肪酸甲酯的密度预测精度最高,总体相对偏差为 0.30%。

表 4 不同方程密度预测值与实验值的相对偏差
Table 4 Average absolute deviation between the predictive and experimental densities for different equations

物质	密度预测值与实验值的相对偏差/%			
	原始 PR 方程	D-VTPR 方程	A-VTPR 方程	本文 方程
${}^s\text{C6:0}$	3.21	0.65	0.83	0.12
${}^s\text{C7:0}$	6.73	0.65	0.79	1.70
${}^s\text{C8:0}$	6.96	0.88	0.91	0.44
${}^s\text{C9:0}$	12.14	1.30	1.48	0.29
${}^s\text{C10:0}$	11.94	1.27	0.90	0.05
${}^s\text{C11:0}$	15.97	1.20	0.87	2.05
${}^s\text{C12:0}$	22.86	1.52	0.78	0.15
${}^s\text{C13:0}$	18.56	1.48	0.90	0.58
${}^s\text{C14:0}$	25.44	1.94	0.77	0.16
${}^s\text{C15:0}$	22.99	1.27	0.85	0.62
${}^s\text{C16:0}$	28.01	2.39	0.88	0.20
${}^s\text{C17:0}$	26.12	2.06	0.45	0.67
${}^s\text{C18:0}$	28.70	2.04	0.52	0.43
${}^s\text{C19:0}$	29.86	1.96	0.47	0.61
${}^s\text{C20:0}$	31.42	1.87	0.58	0.33
${}^s\text{C22:0}$	34.66	1.37	0.47	0.01
${}^s\text{C24:0}$	37.68	0.68	0.42	0.25
${}^u\text{C16:1}$	23.21	1.37	1.04	0.14
${}^u\text{C18:1}$	21.04	1.23	1.35	0.11
${}^u\text{C18:2}$	20.80	1.29	1.40	0.11
${}^u\text{C18:3}$	11.05	2.77	1.02	0.17
${}^u\text{C20:1}$	31.49	1.05	1.09	0.05
${}^u\text{C22:1}$	28.62	1.05	1.06	0.13
总体相对偏差	16.66	1.32	0.93	0.30

本文选取了两种在生物柴油中常见的脂肪酸酯纯组分(${}^s\text{C16:0}$ 和 ${}^u\text{C18:1}$),给出了各方程对其在常压条件下密度预测的偏差随温度的变化,如图 3 和图 4 所示。可以看出,相较于其他几种方程,对于饱和以及不饱和脂肪酸甲酯,本文 VTPR 方程的密度预测偏差随温度变化的影响最小。

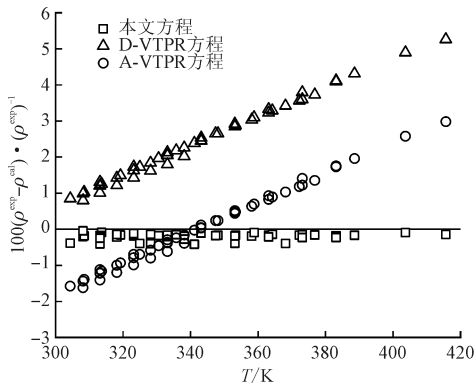


图 3 不同方程对饱和脂肪酸甲酯 C16:0 的密度偏差比较
Fig. 3 Comparison of density deviations of saturated fatty acid methyl esters C16:0 for different equations

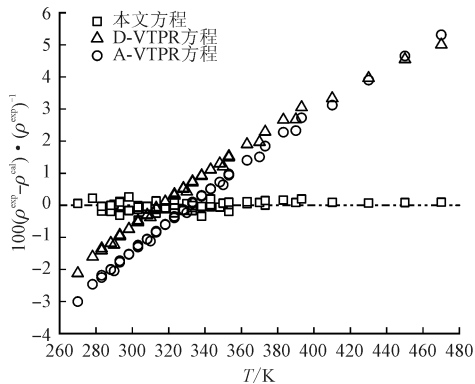


图 4 不同方程对不饱和脂肪酸甲酯 C18:1 的密度偏差比较
Fig. 4 Comparison of density deviations of unsaturated fatty acid methyl esters C18:1 for different equations

为了进一步评估模型预测脂肪酸甲酯高压密度的可靠性,收集了 9 种饱和脂肪酸甲酯和 3 种不饱和脂肪酸甲酯高压液相密度,压力最高达 200 MPa,共计 2 158 个数据点,具体信息见表 5。同时,表中给出了 4 种不同方程对其预测的结果。可以看出,本文的 VTPR 方程对 12 种脂肪酸甲酯高压液相密度预测结果的总体相对偏差为 0.50%,优于其他方程。

表 5 高压密度实验数据收集信息及不同方程预测高压密度的相对偏差

Table 5 Information of the experimental high-pressure density and the average absolute deviation of the high-pressure density for different equations

物质	T/K	p/MPa	数据点数量	高压密度预测值与实验值的相对偏差/%			
				原始 PR 方程	D-VTPR 方程	A-VTPR 方程	本文 方程
$^s\text{C6:0}^{[15]}$	293.15~363.15	1.00~60.00	96	2.95	0.73	0.85	0.22
$^s\text{C7:0}^{[15]}$	293.15~363.15	1.00~60.00	96	6.46	0.88	0.82	1.66
$^s\text{C8:0}^{[15]}$	293.15~363.15	1.00~60.00	96	6.88	1.06	0.84	0.38
$^s\text{C9:0}^{[15]}$	293.15~363.15	1.00~60.00	96	12.36	1.25	0.90	0.32
$^s\text{C10:0}^{[18,26]}$	293.15~393.15	3.00~100.00	125	12.00	1.54	1.13	0.48
$^s\text{C12:0}^{[19,20,27-29]}$	283.15~413.15	1.00~200.00	462	22.99	1.55	1.04	0.24
$^s\text{C14:0}^{[27,30]}$	293.15~393.15	1.00~80.00	144	25.65	1.79	1.01	0.21
$^s\text{C16:0}^{[22,30-31]}$	313.15~442.52	1.00~50.00	102	27.34	3.26	1.53	0.28
$^s\text{C18:0}^{[31]}$	313.15~373.15	6.89~34.50	20	29.49	1.15	1.15	1.50
$^u\text{C18:1}^{[23,27,31-32]}$	270.00~470.00	0.49~100.00	321	21.12	1.62	1.79	0.49
$^u\text{C18:2}^{[7,23,31-32]}$	270.00~470.00	0.38~129.78	575	21.69	1.86	2.03	0.72
$^u\text{C18:3}^{[31]}$	293.15~373.15	6.89~34.50	25	10.31	1.63	1.31	0.29
总体相对偏差				19.21	1.63	1.41	0.50

体积平移方程有可能存在热力学不一致的问题。具体表现为在 p - V 图中两个低于临界温度的等温线可能会在某个压力范围内交叉。因此,2016 年 Shi 和 Li^[33] 提出了一个简明的标准来判断体积平移状态方程的热力学一致性。当体积平移量与温度呈线性关系,即 $c=AT+B$,并且温度系数 A 为负值时,等温线在 p - V 图中不会出现交叉。本文得到的体积平移量对应的温度系数 A 仅与碳原子数 N 有关

$$A = k_3 + k_5 N + k_7 N^2$$

(15)

温度系数 A 的计算结果如表 6 所示。结果表明,对于所研究的脂肪酸甲酯,方程的温度系数 A 均小于 0,即方程在较宽的温度和压力范围内符合热力学一致性。

表 6 不同脂肪酸甲酯的温度系数 A

Table 6 Temperature coefficient A of different fatty acid methyl ester

N	A	N	A	N	A	N	A	N	A
6	-0.05	10	-0.07	14	-0.10	18	-0.13	22	-0.15
7	-0.05	11	-0.08	15	-0.11	19	-0.13	23	-0.16
8	-0.06	12	-0.08	16	-0.11	20	-0.14	24	-0.17
9	-0.05	13	-0.09	17	-0.12	21	-0.15		

3 结 论

本文以脂肪酸甲酯为研究对象,采用体积平移对 PR 方程进行了修正,主要结论如下:

(1)采用脂肪酸甲酯常压密度实验数据,分别得到了体积平移量与饱和脂肪酸甲酯和不饱和脂肪酸甲酯中的碳原子数、双键数以及温度之间的关联式;

(2)对于得到的 VTPR 方程,适用对象涵盖了包括 C6:0~C24:0 在内的 19 种饱和脂肪酸甲酯以及 C16:1、C18:1~C18:3、C20:1、C22:1 在内的 6 种不饱和脂肪酸甲酯;

(3)得到的 VTPR 方程具有预测脂肪酸甲酯高压液相密度的能力,其预测脂肪酸甲酯高压密度的总体相对偏差为 0.50%;

(4)得到的针对脂肪酸甲酯的 VTPR 方程符合热力学一致性。

参考文献:

[1] 罗坤,李耀庭,黄勇成,等. 生物油/生物柴油萃取液的燃料物性及发动机燃烧排放特性 [J]. 西安交通大学学报, 2019, 53(11): 34-41.
LUO Kun, LI Yaoting, HUANG Yongcheng, et al. Fuel properties and combustion/emission characteristics of the extracted liquid from bio-oil by biodiesel [J]. Journal

- of Xi'an Jiaotong University, 2019, 53(11): 34-41.
- [2] 王小杰, 王晓坡, 朱山杉. 脂肪酸酯的自由体积理论黏度模型 [J]. 西安交通大学学报, 2018, 52(11): 9-14.
- WANG Xiaojie, WANG Xiaopo, ZHU Shanshan. Free-volume theory viscosity model of fatty acid esters [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2018, 52(11): 9-14.
- [3] WEDLER C, TRUSLER J P M. Review of density and viscosity data of pure fatty acid methyl ester, ethyl ester and butyl ester [J]. Fuel, 2023, 339: 127466.
- [4] OLIVEIRA M B, FREITAS S V D, LLOVELL F, et al. Development of simple and transferable molecular models for biodiesel production with the soft-SAFT equation of state [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2014, 92(12): 2898-2911.
- [5] DARIDON J L. Predicting the effect of pressure on biodiesel density at pressures of up to 200 MPa based on fatty acid alkyl ester profiles and density values at atmospheric pressure [J]. Fuel, 2020, 281: 118767.
- [6] 朱山杉, 郎寒肖, 王晓坡. 改进的 Tait 方程用于预测高压液体密度 [J]. 化学工程, 2019, 47(9): 55-58.
- ZHU Shanshan, LANG Hanxiao, WANG Xiaopo. Improved Tait equation to calculate high pressure liquid densities [J]. Chemical Engineering (China), 2019, 47(9): 55-58.
- [7] SCHEDEMANN A, WALLEK T, ZEYMER M, et al. Measurement and correlation of biodiesel densities at pressures up to 130 MPa [J]. Fuel, 2013, 107: 483-492.
- [8] DO CARMO F R, EVANGELISTA N S, FERNANDES F A N, et al. Evaluation of optimal methods for critical properties and acentric factor of biodiesel compounds with their application on Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson equations of state [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, 60(11): 3358-3381.
- [9] SALGUEIRO G, DE MORAES M, PESSOA F, et al. New volume translation functions for biodiesel density prediction with the Peng-Robinson equation of state in terms of its raw materials [J]. Fuel, 2021, 293: 120254.
- [10] EVANGELISTA N S, DO CARMO F R, DE SANT'ANA H B. Estimation of physical constants of biodiesel-related fatty acid alkyl esters: normal boiling point, critical temperature, critical pressure, and acentric factor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(25): 8552-8565.
- [11] NIKITIN E D, POPOV A P. Vapour-liquid critical properties of components of biodiesel: 1 methyl esters of *n*-alkanoic acids [J]. Fuel, 2015, 153: 634-639.
- [12] NIKITIN E D, POPOV A P. Vapor-liquid critical point measurements of fifteen compounds by the pulse-heating method [J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 380: 11-17.
- [13] NIKITIN E D, POPOV A P. Vapour-liquid critical properties of components of biodiesel: 3 methyl esters of linoleic, linolenic, and erucic acids [J]. Fuel, 2016, 176: 130-134.
- [14] DIKY V, MUZNY C, SMOLYANITSKY A, et al. ThermoData engine (TDE) version 10.2 (pure compounds, binary mixtures, ternary mixtures, and chemical reactions): NIST standard reference database 103b [EB/OL]. (2017-08-31) [2023-05-01]. <https://www.nist.gov/publications/thermodata-engine-tde-version-102-pure-compounds-binary-mixtures-ternary-mixtures-and>.
- [15] WANG Xiaopo, KANG Kai, ZHU Shanshan, et al. High-pressure liquid densities of fatty acid methyl esters: measurement and prediction with PC-SAFT equation of state [J]. Fluid Phase Equilibria, 2018, 471: 8-16.
- [16] ZARSKA M, BARTOSZEK K, DZIDA M. High pressure physicochemical properties of biodiesel components derived from coconut oil or babassu oil [J]. Fuel, 2014, 125: 144-151.
- [17] DARIDON J L, COUTINHO J A P, NDIAYE E H I, et al. Novel data and a group contribution method for the prediction of the speed of sound and isentropic compressibility of pure fatty acids methyl and ethyl esters [J]. Fuel, 2013, 105: 466-470.
- [18] SU Chao, ZHU Chenyang, LAI Tianwang, et al. Temperature and pressure dependence of densities and viscosities for binary mixtures of methyl decanoate plus *n*-heptane [J]. Thermochimica Acta, 2018, 670: 211-218.
- [19] HE Maogang, LAI Tianwang, LIU Xiangyang. Measurement and correlation of viscosities and densities of methyl dodecanoate and ethyl dodecanoate at elevated pressures [J]. Thermochimica Acta, 2018, 663: 85-92.
- [20] AISSA M A, IVANIŠ G R, RADOVIC I R, et al. Experimental investigation and modeling of thermophysical properties of pure methyl and ethyl esters at high pressures [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(7): 7110-7122.
- [21] YANG Fuxin, WANG Xiaopo, TAN Houzhang, et al. Experimental investigations on the thermophysical

- properties of methyl myristate in alcoholic solutions [J]. *Fuel*, 2018, 215: 187-195.
- [22] RASULOV S M, ABDULAGATOV I M. PVT, saturated liquid density and vapor-pressure measurements of main components of the biofuels at high temperatures and high pressures: methyl palmitate [J]. *Fuel*, 2018, 218: 282-294.
- [23] OUTCALT S L. Compressed-liquid density measurements of methyl oleate and methyl linoleate [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56(11): 4239-4243.
- [24] MARTIN J J. Cubic equations of state-which? [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1979, 18(2): 81-97.
- [25] ABUDOUR A M, MOHAMMAD S A, ROBINSON R L, et al. Volume-translated Peng-Robinson equation of state for saturated and single-phase liquid densities [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, 335: 74-87.
- [26] NDIAYE E H I, NASRI D, DARIDON J L. Speed of sound, density, and derivative properties of fatty acid methyl and ethyl esters under high pressure: methyl caprate and ethyl caprate [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57(10): 2667-2676.
- [27] PRATAS M J, OLIVEIRA M B, PASTORIZA-GALLEGO M J, et al. High-pressure biodiesel density: experimental measurements, correlation, and cubic-plus-association equation of state (CPA EoS) modeling [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(8): 3806-3814.
- [28] WANG Xiaopo, KANG Kai, LANG Hanxiao. High-pressure liquid densities and derived thermodynamic properties for methyl laurate and ethyl laurate [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, 103: 310-315.
- [29] HABRIOUX M, NASRI D, DARIDON J L. Measurement of speed of sound, density compressibility and viscosity in liquid methyl laurate and ethyl laurate up to 200 MPa by using acoustic wave sensors [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, 120: 1-12.
- [30] NDIAYE E H I, HABRIOUX M, COUTINHO J A P, et al. Speed of sound, density, and derivative properties of ethyl myristate, methyl myristate, and methyl palmitate under high pressure [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(5): 1371-1377.
- [31] TAT M E, VAN GERP J H. Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing [EB/OL]. (2003-02-01) [2023-05-01]. <https://www.osti.gov/biblio/15003584/>.
- [32] NDIAYE E H I, HABRIOUX M, COUTINHO J A P, et al. Speed of sound, density, and derivative properties of methyl oleate and methyl linoleate under high pressure [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(8): 2345-2354.
- [33] SHI Jialin, LI H A. Criterion for determining cross-over phenomenon in volume-translated equation of states [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 430: 1-12.

(编辑 陶晴)