

一个新的二甲醚气液相密度方程

孙艳军, 王晓坡, 周永, 刘志刚

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为了获得二甲醚的气液相密度, 在对二甲醚 PVT 实验数据进行文献调研的基础上, 基于对比态原理运用准牛顿优化算法得到了一个 6 参数的用于计算二甲醚气相和液相密度的方程. 气相和液相方程适用于温度从三相点温度至临界温度, 压力最大达到 70 MPa. 新方程计算的二甲醚气液相密度值与实验数据比较后表明: 两者的气相密度平均绝对偏差的范围从低温区的 0.1% 到临界点附近的 1%; 两者的液相密度平均绝对偏差的范围从低温区的 0.1% 到临界点附近的 3%.

关键词: 二甲醚; 气液相密度; 状态方程; PVT 性质

中图分类号: TK123 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2012)09-0001-05

A New Equation of Liquid and Gaseous Densities for Dimethyl Ether

SUN Yanjun, WANG Xiaopo, ZHOU Yong, LIU Zhigang

(MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A liquid and gaseous density equation with six parameters for dimethyl ether was developed by the quasi-Newton optimization algorithm on the basis of extensive collection of PVT experimental data. The new density equation is suitable for the conditions of the temperatures from the triple point to the critical point and the pressure up to 70 MPa. The comparison between the predictions and the experimental data shows that the average absolute deviations of the density equation are from 0.1% in the low temperature region to 1% near the critical point for gaseous dimethyl ether while they are from 0.1% in the low temperature region to 3% near the critical point for liquid dimethyl ether.

Keywords: dimethyl ether; liquid and gaseous density; equation of state; PVT property

二甲醚是一种无毒、无腐蚀性、环境友好的化合物, 广泛应用于制药、燃料、农药及日用化工. 20 世纪 90 年代, 科研人员发现二甲醚有良好的燃烧特性, 认为二甲醚及其混合物完全可以替代柴油作为汽车燃料. 另外, 在氯氟卤代烃替代研究中, 研究人员发现二甲醚是一种潜在的绿色环保制冷剂^[1], 因此二甲醚的热物性研究就显得非常重要.

近年来国内外对二甲醚专用状态方程的研究比较多, 尤其是基于 Helmholtz 形式的状态方程^[2-3], 该状态方程可以用于所有相区, 即气相区、液相区和两相区, 计算精度高, 但是其方程形式较为复杂. 在工程上为了计算气相和液相的摩尔体积, 使用精度

合理的较简单的方程往往更方便. 目前, 二甲醚的液相 Tait 方程^[4-5] 和气相维里方程^[6-7] 虽然计算精度较高, 但是计算的范围相对较小. 因此, 本文在二甲醚 PVT 性质研究最新成果的基础上^[3-18], 运用准牛顿优化算法, 建立了用于计算二甲醚密度的气相和液相方程, 该气相和液相方程是比体积的一次方程, 结构形式简单, 计算范围较广, 并具有合理的精度, 能够满足实际工程的需要.

1 新型密度方程的推导

通常情况下, 影响实际流体密度的压力由两部分组成, 一部分为理想状态下的压力 p^0 , 另一部分

收稿日期: 2012-02-03. 作者简介: 孙艳军(1983—), 男, 博士生; 王晓坡(通信作者), 男, 副教授. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51006083, 50836004); 中国博士后科学基金资助项目(20110491658); 西安交通大学基本科研业务费资助项目.

网络出版时间: 2012-06-15

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20120615.1044.001.html>

为剩余压力 p^r , 用于修正实际流体的非理想性, 即

$$p = p^0 + p^r \quad (1)$$

式(1)写成对比态的形式如下

$$p_r = T_r/Z_c V_r + p_r^r \quad (2)$$

式中: Z_c 为临界压缩因子; $p_r = p/p_c$ 为对比压力, $T_r = T/T_c$ 为对比温度, $V_r = V/V_c$ 为对比比体积, p_c 、 T_c 和 V_c 分别为流体的临界压力、临界温度和临界比体积; p_r^r 为剩余压力的归一化形式, 可以被看作是对比温度和对对比压力的函数, 即 $p_r^r = (T_r, p_r)$, 其具体表达式通过实验 PVT 数据结合式(2)运用准牛顿优化算法拟合得出。

对式(2)整理变换, 可得到比体积的方程如下

$$V_r = T_r / [(p_r - p_r^r) Z_c] \quad (3)$$

式(3)是比体积的一次方程, 因此在计算气相和液相的密度时, p_r^r 有两种不同的表达式, 一种用来计算液相的密度, 另一种用来计算气相的密度。

1.1 p_r^r 的液相表达式

对于液相二甲醚来说, 根据收集的实验 PVT 数据^[3-5, 15-18], 经过评价筛选, 本文选定文献^[3, 17-18]中数据用于拟合方程。在方程的拟合过程中, 二甲醚的临界参数采用文献^[3]实验测量的数据, 即临界压力、临界温度和临界密度分别为 5.340 5 MPa、400.3 K 和 277 kg/m³。图 1 给出了一系列不同对比压力下, p_r^r 随对比温度变化的曲线, 该图表明在不同对比压力下, p_r^r 随对比温度变化的曲线走势大致相似, 且每条曲线近似为抛物线的形状; 图 2 给出了一系列不同对比温度下, p_r^r 随对比压力变化的曲线, 该图表明这一系列曲线的走势也大致相同, 且每条曲线近似为直线。图 1 和 2 说明了 p_r^r 的值取决于对比压力和对对比温度。

对比上述两种不同情况下 p_r^r 的变化关系, 本文采用第 2 种情况, 运用准牛顿优化算法, 基于方程参数较少且精度合理的思想, 拟合出了 p_r^r 随对比压力和对比温度变化的关系式

$$p_r^r = a_1 + a_2 p_r \quad (4)$$

$$a_1 = B_1 + B_2 T_r + B_3 T_r^3 \quad (5)$$

$$a_2 = C_1 + C_2 e^{T_r/C_3} \quad (6)$$

式(4)计算的温度范围从三相点温度 ($T_r = 0.329$) 到临界点温度, 最大压力为 70 MPa ($p_r = 13.1$)。参数 B_1 、 B_2 、 B_3 、 C_1 、 C_2 、 C_3 的值分别为 -0.360 158 09、-11.410 237 3、5.255 174 8、0.998 030 99、-0.001 580 966、0.193 577 143。

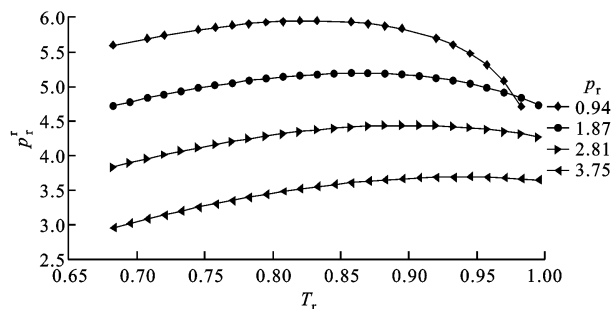


图 1 不同对比压力下 p_r^r 随对比温度变化的曲线

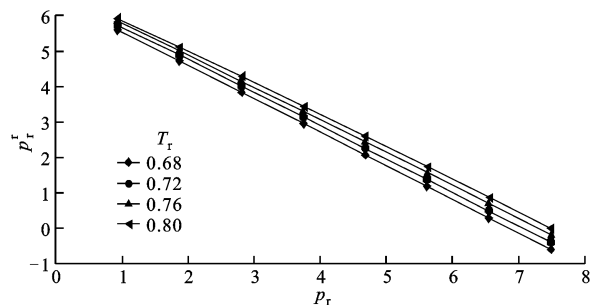


图 2 不同对比温度下 p_r^r 随对比压力变化的曲线

1.2 p_r^r 的气相表达式

对于气相二甲醚来说, 根据气相 PVT 实验数据^[6-14], 经过评价并筛选实验数据, 本文选定文献^[7]中的数据用于拟合方程。利用同样的方法回归了用于计算气相密度的 p_r^r 表达式

$$p_r^r = 1 / (a_1 + a_2 p_r^{-2}) \quad (7)$$

$$a_1 = B_1 e^{B_2/T_r} \quad (8)$$

$$a_2 = C_1 + C_2 T_r^3 + C_3/T_r + C_4/T_r^2 \quad (9)$$

式(7)计算的温度范围从三相点温度到临界点温度, 最大压力为 5.340 5 MPa。参数 B_1 、 B_2 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 的值分别为 0.001 919 124 1、-6.511 993 11、-1.784 243 2、-1.808 640 9、1.821 101 1、-0.449 309 84。

2 新方程的验证

2.1 新方程与立方型状态方程的对比

从不同类型的状态方程来看, 立方型状态方程结构形式相对简单, 易于控制, 计算精度可靠, 在工程实际中有着广泛的应用。因此, 本文选定立方型状态方程计算二甲醚气液相的密度, 并将计算的精确度与新方程计算的精确度进行了对比。本文选定的立方型状态方程是: ① Redlich-Kwong (RK) 方程^[19]; ② Soave (SRK) 方程^[20]; ③ Wilson 方程^[21]; ④ Peng-Robinson (PR) 方程^[22]; ⑤ VTPR 方程^[23]; ⑥ Harmens-Knapp (HK) 方程^[24]; ⑦ Patel-Teja

(PT)方程^[25].

本文利用上述立方型状态方程和新方程分别计算了液相和气相密度,液相密度的计算值和文献[3, 17-18]的实验值进行了对比,气相密度的计算值和文献[7]的实验值进行了对比,结果见表 1. 对于液相来说,新方程计算精度有明显提高,除了新方程,其他立方型状态方程的平均绝对偏差都大于 3.7%;对于气相来说,从计算值和实验值的平均绝对偏差看,新方程与其他立方型方程计算精度相当. 平均绝对偏差 δ_{AAD} 和最大绝对偏差 δ_{MAD} 的定义如下

$$\delta_{AAD} = \frac{1}{n} \sum_n \left| \frac{\rho_{exp} - \rho_{cal}}{\rho_{exp}} \right| \times 100$$

$$\delta_{MAD} = \max \left(\left| \frac{\rho_{exp} - \rho_{cal}}{\rho_{exp}} \right| \times 100 \right)$$

表 1 不同状态方程计算值和实验值的平均绝对偏差

方程名称	$\delta_{AAD}/\%$	
	液相	气相
本文方程	1.3	0.7
RK 方程	13.6	1.5
SRK 方程	11.8	1.0
Wilson 方程	11.7	0.9
PR 方程	3.5	0.9
VTPR 方程	5.8	0.8
HK 方程	3.8	0.8
PT 方程	3.4	0.8

2.2 新方程计算值与不同组实验值的对比

为了更全面地验证新方程在整个计算区域精度的合理性,将新方程计算的气液相密度与不同组的实验数据进行了对比. 图 3 给出了液相不同组实验数据与新方程计算值的相对偏差. 该图表明了温度范围 152~320 K 之内,新方程计算值与压力范围为 0~50 MPa 的实验数据吻合得比较好,其相对偏差在 $\pm 1\%$ 之内,平均绝对偏差为 0.334% (文献[3]为 0.227%; 文献[4]为 0.208%; 文献[5]为 0.324%; 文献[15]为 0.414%; 文献[16]为 0.534%; 文献[17]为 0.142%; 文献[18]为 0.191%),压力范围为 50~70 MPa 的实验数据与新方程计算值的相对偏差在 $\pm 3\%$ 之内. 在温度范围 320~350 K 之内,压力范围为 0~50 MPa 的实验数据与新方程计算值的相对偏差在 $\pm 3\%$ 之内,压力范围为 50~70 MPa 的实验数据与新方程计算值的相对偏差在 $\pm 5\%$ 之内. 此后,随着温度和压力的不断升高,新方程计算值与实验值的偏差也随之增大,压

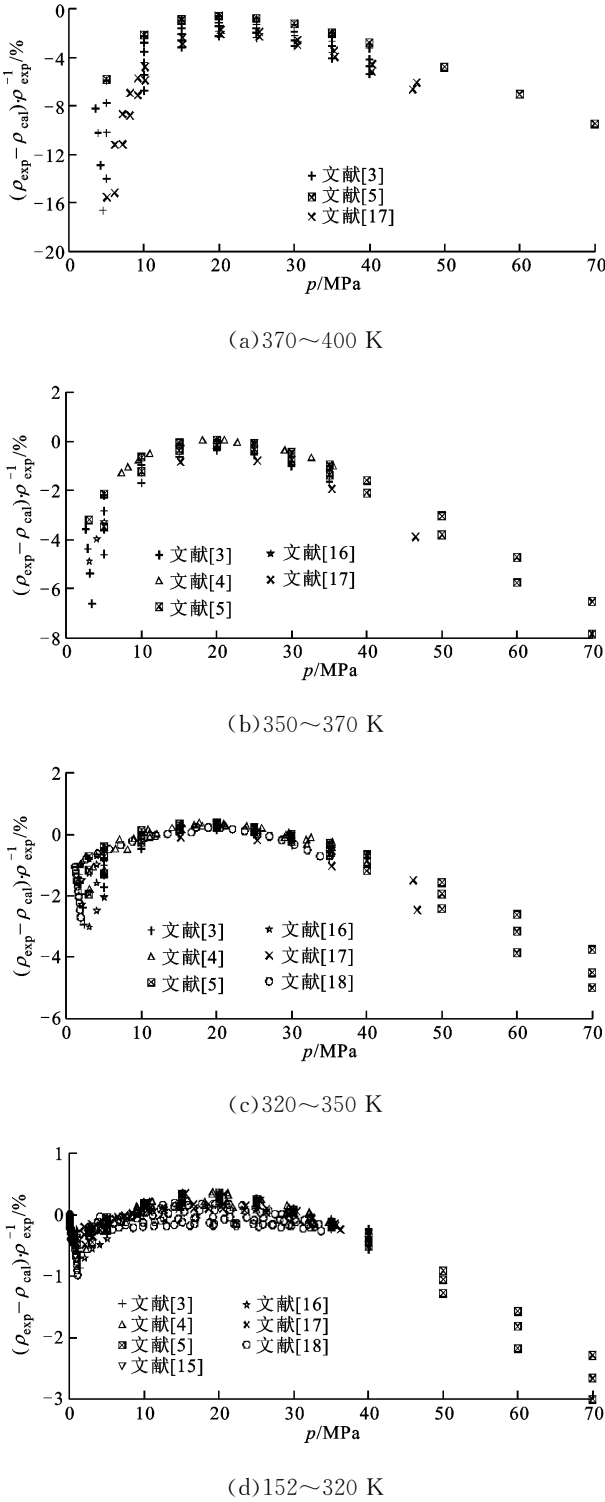


图 3 新方程计算的液相密度与不同组实验数据的偏差

力较低的区域 ($p < 6$ MPa) 和较高的区域 ($p > 50$ MPa) 的偏差要明显高于其他区域,最大偏差出现在临界点附近的低压区域. 在温度范围 370~400 K, 低压区域 (0~6 MPa) 新方程计算值与实验值的最大偏差达到了 -20% , 其平均绝对偏差为 14.5%; 其他区域 (6~70 MPa) 新方程计算值与实验值的相

对偏差在10%内,其平均绝对偏差为3%。

由于在公开发表的文献中没有温度低于152 K的液相PVT实验数据,为了更进一步说明新方程在低温时的计算精度,本文把温度低于152 K时液相密度的计算值与REFPROP8.0^[26]的结果进行了对比,表明新方程与实验数据和REFPROP8.0的相对偏差都在 $\pm 0.1\%$ 之内。通过上述分析可以得出,新方程计算的液相密度值与实验值的平均绝对偏差范围从低温区的0.1%到临界点高压区附近(压力范围为6~70 MPa)的3%,临界点低压区域附近(压力范围为0~6 MPa)的平均绝对偏差为14.5%。为了便于新方程在工程实际中的应用,图4给出了新方程计算的液相密度的最大绝对偏差分布。

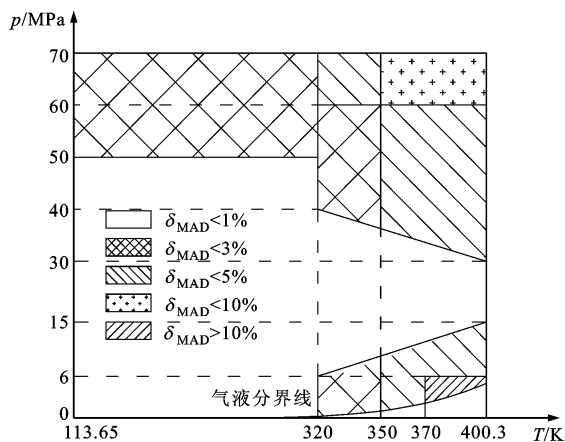


图4 新方程计算的液相密度的最大绝对偏差分布

图5给出了温度范围为273~400 K的不同组实验数据与新方程计算的气相密度值的相对偏差,该图表明了新方程计算的气相密度与文献[7,9-13]实验数据吻合得比较好,大部分实验点的相对偏差在 $\pm 1\%$ 之内,其平均绝对偏差为0.2%(文献[7]为0.694%;文献[9]为0.072%;文献[10]为0.042%;文献[11]为0.175%;文献[12]为0.056%;文献[13]为0.165%)。新方程计算值与文献[6,8]实验数据的偏差较大,最大偏差达到 $\pm 6\%$ 左右。鉴于此种情况,本文采用文献[6,8]的实验数据点,利用REFPROP8.0计算了各个实验点的气相密度,并与新方程的计算值进行了对比。结果表明:文献[8]的最大偏差为1.17%,平均绝对偏差为0.22%;文献[6]的最大偏差为2.53%,平均绝对偏差为0.905%。在此区域内,新方程与REFPROP8.0的计算值比较吻合。

对于气相二甲醚来说,目前公开发表的文献中

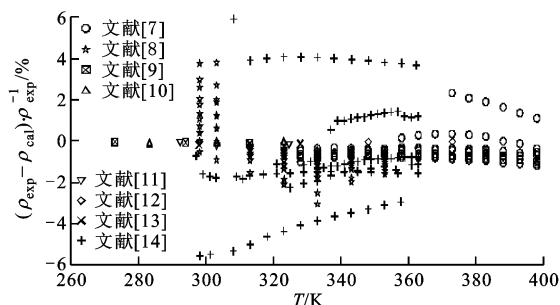


图5 新方程计算的气相密度值与不同组实验数据的偏差

没有温度低于273 K的气相PVT实验数据,本文在此范围内将新方程气相密度计算值与REFPROP8.0的结果进行了对比,其平均绝对偏差小于0.1%,从而表明新方程在计算低温区的气相密度时具有良好的外推性。因此,新方程计算的气相密度的平均绝对偏差范围为低温区的0.1%到临界点附近的1%。

3 结论

本文运用准牛顿优化算法拟合了用于计算二甲醚气相和液相密度的方程。气相和液相新方程适用于温度为113.65~400.3 K,压力最大达到70 MPa。新方程与多种立方型状态方程的计算值对比后,表明了新方程计算的二甲醚液相密度精度有着明显的提高,气相密度精度相当。新方程计算的气液相密度值与实验数据和REFPROP8.0的结果比较后,表明了新方程的气相密度平均绝对偏差范围为低温区的0.1%到临界点附近的1%,液相密度平均绝对偏差范围为低温区的0.1%到临界点附近的3%。该方程是比体积的一次方程,结构形式简单,并具有合理的计算精度,能够满足工程上的需要。

参考文献:

- [1] SEMELSBERGER T A, BORUP R L, GREENE H L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel [J]. Journal of Power Sources, 2006, 156(2):497-511.
- [2] WU J T, ZHOU Y, LEMMON E M. An equation of state for the thermodynamic properties of dimethyl ether [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2011, 40(2):023104.
- [3] IHMELS E C, LEMMON E M. Experimental densities, vapor pressures and critical point and a fundamental equation of state for dimethyl ether [J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 260(1):36-48.
- [4] BOBBO S, SCATTOLINI M, FEDELE L, et al.

- Compressed liquid densities and saturated liquid densities of dimethyl ether [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2005, 50(3):1667-1671.
- [5] YIN J G, WU J T, MENG X Y, et al. Compressed liquid density measurements of dimethyl ether with a vibrating tube densimeter [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2011, 43(9):1371-1374.
- [6] ARTECONI A, NICOLA G D, MOGLIE M, et al. Second virial coefficients for dimethyl ether [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2009, 54(6):1840-1843.
- [7] YIN J G, WU J T. Gas phase PVT properties and second virial coefficients of dimethyl ether [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, 298(2):298-302.
- [8] 吴江涛, 刘志刚, 潘江. 二甲醚热物性质的研究[J]. *西安交通大学学报*, 2004, 38(11):1160-1164.
WU Jiangtao, LIU Zhigang, PAN Jiang. Research of thermophysical properties of dimethyl ether [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2004, 38(11):1160-1164.
- [9] TAPP J S, STEACIE E W R, MAASS O. An investigation of the density of a vapor in equilibrium with a liquid near the critical temperature [J]. *Canadian Journal of Research*, 1933, 9(3):217-239.
- [10] TRIPP T B, DUNLAP R D. Second virial coefficients for the systems: n-butane + perfluoro-n-butane and dimethyl ether + 1-hydroperfluoropropane [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1962, 66 (4):635-639.
- [11] LAWLEY K P, SUTTON L E. Molecular association in some gas mixtures by the pressure dependence of the dielectric constant and density [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1963, 59 (492):2680-2692.
- [12] OSIPIUK B, STRYJEK R. Second virial coefficients of binary methyl n-alkyl ether-sulphur dioxide mixtures [J]. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences*, 1970, 18(5):289-295.
- [13] HAWORTH W S, SUTTON L E. Equilibrium properties of polar gases; Part 1 The second density virial coefficients of some polar gases [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1971, 67(586):2907-2914.
- [14] ARTECONI A, NICOLA G D, MOGLIE M, et al. PVT properties of an alternative biofuel: dimethyl ether [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 97(2):631-636.
- [15] GROSSE A V, WACKHER R C, LINN C B. Physical properties of the alkyl fluorides and a comparison of the alkyl fluorides with the other alkyl halides and with the alkyls of the elements of period; II [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1940, 44 (3):275-296.
- [16] TANAKA K, HIGASHI Y. Measurements of the isobaric specific heat capacity and density for dimethyl ether in the liquid state [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 55(8):2658-2661.
- [17] OUTCALT S L, MCLINDEN M O. Automated densimeter for the rapid characterization of industrial fluids [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(24):8264-8269.
- [18] WU J T, MAGEE J W. Heat capacity of saturated and compressed liquid dimethyl ether at temperatures from (132 to 345) K and at pressures to 35 MPa [C/CD]//17th Symposium on Thermophysical Properties. Boulder, Colorado, USA: National Institute of Standards and Technology, 2009: 259.
- [19] REDLICH O, KWONG J N S. On the thermodynamics of solutions; V An equation of state fugacities of gaseous solutions [J]. *Chemical Reviews*, 1949, 44 (1):233-244.
- [20] SOAVE G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state [J]. *Chemical Engineering Science*, 1972, 27(6):1197-1203.
- [21] WILSON G M. Vapor-liquid equilibrium; XI A new expression for the excess free energy of mixing [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, 86 (2):127-130.
- [22] PENG D Y, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamental*, 1976, 15(1):159-163.
- [23] AHLERS J, GMEHLING J. Development of an universal group contribution equation of state; I Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng-Robinson equation of state [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 191(1/2):177-188.
- [24] HARMENS A, KNAPP H. Three-parameter cubic equation of state for normal substances [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamental*, 1980, 19 (3):291-294.
- [25] PATEL N C, TEJA A S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures [J]. *Chemical Engineering Science*, 1982, 37(3):463-473.
- [26] LEMMON E W, HUBER M L, MCLINDEN M O. NIST thermodynamic properties of refrigerant and refrigerant mixtures; REFPROP [CP]. Version 8.0. Boulder, USA: National Institute of Standards and Technology, 2007.

(编辑 荆树蓉)