

标准氢的状态方程研究

吴江涛, 周永

(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: 为推进氢气超声波流量计的研究及为研制其他氢能利用设备提供理论支持, 促进氢经济的研究, 在广泛搜集标准氢(仲氢的摩尔分数为 25%)热力学性质实验数据的基础上, 运用单纯形算法开发了标准氢压力为显式, 温度、密度为自变量的状态方程. 方程与密度实验数据的偏差一般在 $\pm 0.05\%$ 以内. 结合工程应用实际, 文中方程的适用范围为 50~700 K、压力低于 300 MPa 的区域. 经分析, 方程计算密度的不确定度为 0.05%, 且高温高压方向具有一定的外推性, 可很好地满足实际工程应用的要求.

关键词: 标准氢; 状态方程; 热力学性质

中图分类号: TK123; O551.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)11-0001-05

Equation of State for Normal Hydrogen

WU Jiangtao, ZHOU Yong

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

Abstract: The thermodynamic properties of normal hydrogen are required to simulate the hydrogen system in the study on hydrogen economy. In this research, the equation of state for normal hydrogen was developed on the basis of a large collection of the experimental thermodynamic property data using the simplex method. Comparisons of values calculated using the equation of state with the experimental data show that the deviations in density, the second virial coefficient, and the third virial coefficient are within $\pm 0.05\%$, $\pm 1.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, and $\pm 1.0 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, respectively. The valid range of the equation is from 50 to 700 K, with the pressure up to 300 MPa, and the uncertainty in density of the equation is estimated to be 0.05%. The equation developed should be useful in engineering application.

Keywords: normal hydrogen; equation of state; thermodynamic property

氢是一种具有储量丰富、发热值高、燃烧性能好等优点的清洁环保可再生能源, 被认为是人类未来真正的清洁能源, 美国、日本、欧盟等许多国家和组织都制定了详细的氢能发展战略规划, 并投入了大量的人力、物力和财力用于氢的研究. 20 世纪 90 年代中期以来, 世界各国相继推出了氢经济发展规划和推动氢经济发展的措施, 各国包括我国于 2003 年成立了氢与燃料电池经济国际合作组织(IPHE). 一直以来, 我国积极开展氢能经济相关领域的研究, 在

国家高技术研究发展计划(863 计划)先进能源技术领域设置了“氢能与燃料电池技术”专题^[1-2].

Younglove^[3]于 1982 年发表了由 32 项组成的 MBWR 的氢的状态方程, 该方程以压力为显式, 以温度、密度为自变量, 密度计算的偏差为 0.2%. Leachman^[4]于 2007 年开发了新氢气的参考标准状态方程, 方程以 Helmholtz 自由能为显式, 以温度、密度为自变量, 密度计算的偏差为 0.1%. 该方程由 21 项组成, 过于复杂, 不利于工程快速应用计算.

本文开发了标准氢压力为显式,温度、密度为自变量的状态方程,以推进氢气超声波流量计的研究及为研制其他氢能利用设备提供理论支持. 本文对所提方程和 Leachman 方程^[4]进行了比较分析,所提方程密度计算的偏差为 0.05%.

1 实验数据

如表 1、2 所示,本文广泛搜集了标准氢的热力学性质,所有实验数据的温标都转换为 ITS-90. 由于篇幅限制,数据点小于 3 的数据源未被列出,而在图中标记为“其他文献”. 图 1 为标准氢密度实验数据分布情况,虚线为本文方程所得等容线. 由图 1 可见:450 K 以上和 0.1 MPa 以下区域的实验数据相对较少,需进一步测量;平滑的等容线表明方程开发

过程中数据评价合理,不存在过度拟合的现象,进而保证了方程合理的外推性.

性质 X 的实验值与方程计算值的平均绝对偏差定义为

$$\Delta_{\text{AAD}} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left| \frac{X_{i,\text{exp}} - X_{i,\text{cal}}}{X_{i,\text{exp}}} \right| \tag{1}$$

式中: N_{exp} 为实验点数;下标 exp 表示实验值,cal 表示计算值. 平均偏差定义为

$$\Delta_{\text{Bias}} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} \left(\frac{X_{i,\text{exp}} - X_{i,\text{cal}}}{X_{i,\text{exp}}} \right) \tag{2}$$

而对于第二和第三维里系数,由于其值较小, Δ_{AAD} 和 Δ_{Bias} 为实验值和计算值的平均绝对差和平均差,单位分别为 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$.

表 1 标准氢的密度与音速实验数据

数据来源	实验点数(使用点数)	T/K	p/MPa	$\Delta_{\text{AAD}}/\%$	$\Delta_{\text{Bias}}/\%$
文献 [5]	40(1)	55.7~373	0.1~0.5	0.023	0.009
文献 [6]	6	15.9~20.5	0.016~0.1	0.258	-0.124
文献 [7]	8	273~373	0.1	0.003	-0.003
文献 [8]	15	65.2~473	0.1~0.5	0.015	0.001
文献 [9]	9	14.6~90.3	0.007~0.1	0.160	-0.142
文献 [10]	9	273	0.101~101	0.421	-0.421
文献 [11]	48	273~672	0.1~101	0.217	-0.154
文献 [12]	7	298~448	0.1	0.002	-0.001
文献 [13]	8	24.8~373	0.1	0.113	0.113
文献 [14]	16	24.8~373	0.1	0.116	0.115
文献 [15]	49	203~293	2.53~101	0.153	-0.003
文献 [16]	7	20.9~46.5	0.1	0.149	0.107
文献 [17]	38	273~573	0.037~101	84.781	84.780
文献 [18]	42	273~423	0.1~0.5	0.003	0.001
文献 [19]	483(258)	98.1~423	0.572~299	0.033	0.003
文献 [20]	8	14~21	0.005~0.1	0.273	0.065
文献 [21]	24	14~65	0.005~0.1	0.338	0.250
文献 [22]	84	33.2~300	1.01~217	4.265	-1.631
文献 [23]	7	19.3~23.3	0.07~0.1	0.129	0.100
文献 [24]	48(10)	298~348	0.1~8.64	0.009	-0.007
文献 [25]	15	183~333	0.1	0.002	-0.002
文献 [26]	5	300~500	0.1	0.001	-0.001
文献 [27]	15	252.2~373	0.037~144	17.630	-17.630
文献 [28]	58	130~159	1.17~105	3.747	3.452
文献 [29]	18	269~299	0.146~11	0.649	-0.079

表 2 标准氢的第二和第三维里系数实验数据

数据来源	实验点数(使用点数)	T/K	$\Delta_{\text{AAD}}/\%$	$\Delta_{\text{Bias}}/\%$
文献 [5]	30	55.7~373	0.872	-0.168
文献 [30]	3	15.9~20.5	11.201	1.273
文献 [6]	6	15.9~20.5	11.130	1.478
文献 [7]	8	273~373	0.636	0.636
文献 [8]	9	65.2~473	0.548	0.292
文献 [9]	9(1)	14.6~90.3	9.189	8.060
文献 [11]	5	273~572	1.170	1.170
文献 [12]	7	298~448	0.452	0.343
文献 [13]	8	24.8~373	2.709	-2.491
文献 [14]	16	24.8~373	2.761	-2.544
文献 [16]	7	20.9~46.5	3.298	-2.833
文献 [18]	21	273~423	0.357	-0.212
文献 [20]	9	14~21	13.574	7.272
文献 [21]	24	14~65	10.938	-2.038
文献 [23]	7	19.3~23.3	2.097	-1.667
文献 [24]	3	298~348	0.350	0.350
文献 [25]	15	183~333	0.397	0.397
文献 [26]	5(3)	300~500	0.215	-0.011
文献 [31]	3	290~320	0.774	0.774
文献 [5]	10	55.8~373	0.141	0.031
文献 [8]	6	65.2~273	0.107	-0.075
文献 [18]	21(4)	273~423	0.354	0.338

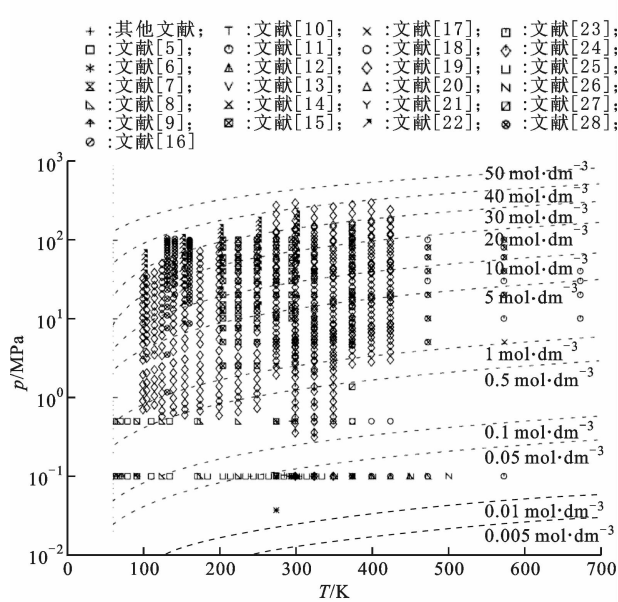


图 1 标准氢的密度实验数据分布

2 状态方程

本文采用单纯形算法拟合了标准氢的状态方程,优化的目标函数为

$$S = \sum_i W_i \left(\frac{\rho_{\text{exp},i} - \rho_{\text{cal},i}}{\rho_{\text{exp},i}} \right)^2 + \sum_i W_i \left(\frac{B_{\text{exp},i} - B_{\text{cal},i}}{B_{\text{exp},i}} \right)^2 + \dots \tag{3}$$

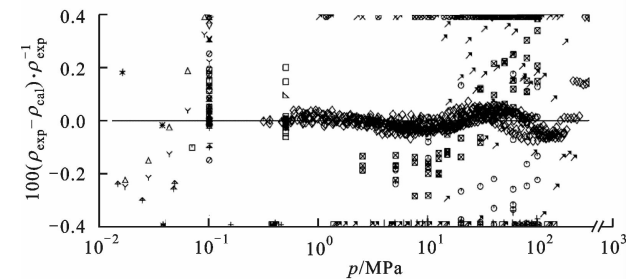
式中: W_i 为各数据点相应的权重,根据作者宣称的不确定度、实验方法以及年代等因素确定.用于拟合的实验数据标记于表 1 中.

本文方程以压力为显式、以密度和温度为自变量,即

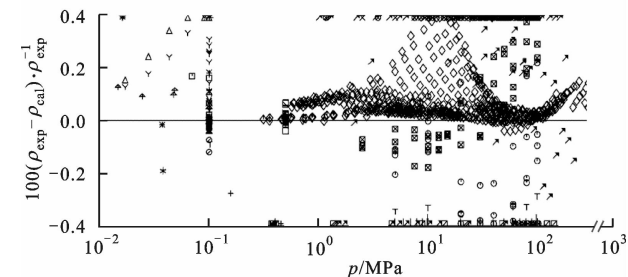
$$\frac{p}{\rho RT} = 1 + \delta \sum_{i=1}^4 n_i \tau^{t_i} + \delta^2 (n_5 + n_6 \tau^{0.002}) \tau^{0.82} + n_7 \delta^3 \tau^{0.05} + n_8 \delta^4 \tau \tag{4}$$

式中: $R=8.314\ 472\ \text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ 为气体常数; $\delta=\rho/\rho_c$, $\rho_c=15.508\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; $\tau=T_c/T$, $T_c=33.145\ \text{K}$; $n_1=0.628\ 665$, $n_2=16.155$, $n_3=-6.309\ 411\ 5$, $n_4=-11.450\ 597$, $n_5=134.488\ 305\ 6$, $n_6=-134.447\ 156$, $n_7=-0.001\ 548$, $n_8=0.067\ 758\ 46$; $t_1=0.227$, $t_2=1.7$, $t_3=2$, $t_4=1.45$. 本文标准氢的摩尔质量 M 为 $2.015\ 88\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. 方程(4)的适用范围为 $50\sim 700\ \text{K}$ 、压力不超过 $300\ \text{MPa}$ 的区域, 密度计算的不确定度为 0.05% .

实验值和方程计算值的平均绝对偏差和平均偏差见表1、2. 图2、3分别是本文和 Leachman^[4] 方程密度计算值与实验数据偏差分别随压力和温度的分布. 方程一般在 0.05% 以内复现实验数据. Michels 等人^[19] 的实验数据与本文方程的平均绝对偏差为 0.033% , 平均偏差为 0.003% . Mihara 等人^[24] 的实验数据与本文方程的平均绝对偏差为 0.009% , 平均偏差为 -0.007% . 如图2所示, 低压下标准氢的 pVT 实验数据需要进一步测量. 如图3所示, 高温下标准氢的实验数据少且离散, 因 $450\ \text{K}$ 以下 Bartlett 等人^[11] 的实验数据偏离其他数据, 这说明其数据在 $450\ \text{K}$ 以上也不可靠. 图4比较了方程第二维里系数计算值与实验值和 Leachman^[4] 方程计算值的偏差, 方程一般在 $\pm 1.0\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 以内复现实验数据. 图5为方程第三维里系数计算值与实验值和 Leachman^[4] 方程计算值的偏差分布, 方程一般在



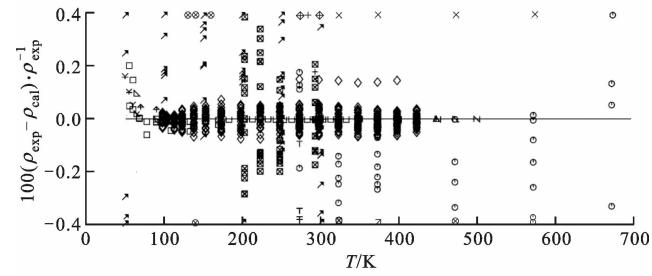
(a) 本文方程计算值与密度实验值的偏差



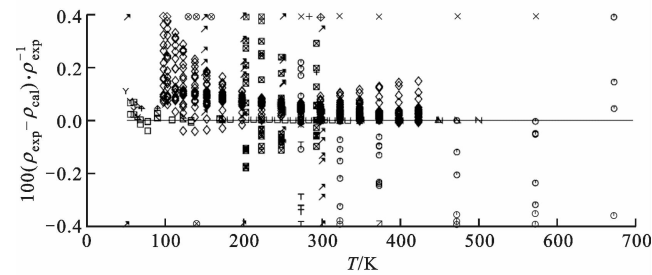
(b) 文献[4]方程计算值与密度实验值的偏差

图2 本文和文献[4]方程计算值与密度实验值偏差随压力的分布

$\pm 1.0\ \text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$ 以内复现实验数据. 图1显示, 方程的趋势合理.



(a) 本文方程计算值与密度实验值的偏差



(b) 文献[4]方程计算值与密度实验值的偏差

图3 本文和文献[4]方程计算值与密度实验值偏差随温度的分布

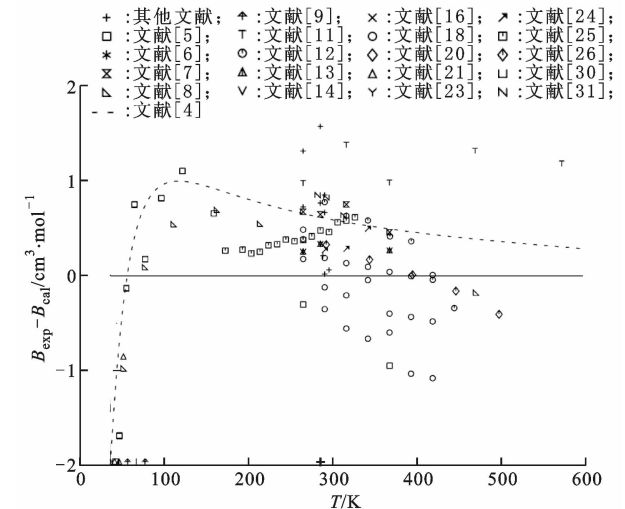


图4 本文计算值与第二维里系数实验值的偏差

3 结论

本文在广泛搜集标准氢(仲氢的摩尔分数为 25%)热力学性质实验数据的基础上, 运用单纯形算法拟合了标准氢的状态方程. 方程与密度实验数据的偏差一般在 0.05% 以内. 结合工程应用实际, 本文方程的适用范围为 $50\sim 700\ \text{K}$ 、压力低于 300

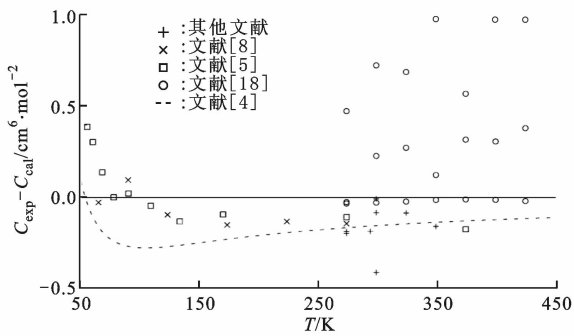


图 5 本文计算值与第三维里系数实验值的偏差

MPa 的区域,密度计算的不确定度为 0.05%。方程高温高压方向具有一定的外推性,可以满足工程实际的要求。

标准氢的实验数据大都较为久远,特别是能量相关(例如比热容和音速)实验数据较为稀少,因此建议对氢的热物性展开进一步研究。

参考文献:

[1] 吴江涛,周永. 标准氢的黏度方程研究[J]. 化工学报, 2011,62(2):301-306.
WU Jiangtao, ZHOU Yong. Viscosity equation for normal hydrogen[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2011, 62(2): 301-306.

[2] 周永,吴江涛. 标准氢的导热系数方程研究[J]. 化工学报,2011,62(6):1487-1491.
ZHOU Yong, WU Jiangtao. Thermal conductivity equation for normal hydrogen[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2011, 62(6): 1487-1491.

[3] YOUNGLOVE B A. Thermophysical properties of fluids; I Argon, ethylene, parahydrogen, nitrogen, nitrogen trifluoride, and oxygen[J]. J Phys Chem Ref Data, 1982, 11(1): 1-11.

[4] LEACHMAN J W. Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen [D]. Moscow,USA: University of Idaho, 2007.

[5] ONNES H K, BRAAK C. Isotherms of diatomic gases and their binary mixtures; VII Isotherms of hydrogen between 0 deg C and 100 deg C[J]. Commun Phys Lab Univ Leiden, 1907, 100(2): 100-106.

[6] DE HASS W J. Isotherms of diatomic gases and of their mixtures; X Control measurements with the volumometer of the compressibility of hydrogen at 20 degrees C[J]. Commun Phys Lab Univ Leiden, 1912, 127(1): 1-8.

[7] HOLBORN L. On the isotherms of hydrogen[J]. Ann Phys, 1920, 63(4): 674-680.

[8] HOLBORN L, OTTO J. Isotherms of several gases between +400 and -183 C [J]. Z Phys, 1925, 33 (1): 1-11.

[9] VAN AGT F P G A J, ONNES H K. Isotherms of mon-atomic substances and their binary mixtures; XXV The same of di-atomic substances; XXXI The compressibility of hydrogen- and helium-gas between 90 K and 14 K[J]. Proc K Ned Akad Wet, 1925, 28 (4): 674-686.

[10] BARTLETT E P. The compressibility isotherms of hydrogen, nitrogen and mixtures of these gases at 0 deg and pressures to 1 000 atmospheres: a correction [J]. J Am Chem Soc, 1927, 49(8): 1955-1957.

[11] BARTLETT E P, CUPPLES H L, TREMEARNE T H. The compressibility isotherms of hydrogen, nitrogen and a 3 : 1 mixture of these gases at temperatures between 0 and 400 C and at pressures to 1 000 atmospheres[J]. J Am Chem Soc, 1928, 50(5): 1275-1288.

[12] GIBBY C W, TANNER C C, MASSON I. Pressure of gaseous mixtures; II Helium and hydrogen and their intermolecular forces [J]. Proc R Soc London: A, 1929, 122(1): 283-304.

[13] NIJHOFF G P, KEESOM W H. Isotherms of hydrogen at temperatures of 0 and +100 C [J]. Proc K Ned Akad Wet, 1928, 30(2): 410-412.

[14] NIJHOFF G P K, KEESOM W H. Isotherms of diatomic substance and their mixtures; XXXV Isotherm of hydrogen at temperatures of -225.5 degrees to -248.3 degrees C and pressures of 1.6 to 4.2 atmospheres[J]. Commun Phys Lab Univ Leiden, 1928, 188(5): 35-38.

[15] BARTLETT E P, HETHERINGTON H C, KVALNES H M, et al. The compressibility isotherms of hydrogen, nitrogen and a 3 : 1 mixture of these gases at temperatures of -70, -50, -25 and 20 and at pressures to 1 000 atmospheres[J]. J Am Chem Soc, 1930, 52(4): 1363-1373.

[16] LONG E A, BROWN O L I. A comparison of the data of state of normal and para hydrogen from the boiling point to 55 K[J]. J Am Chem Soc, 1937, 59(10): 1922-1924.

[17] WIEBE R, GADDY V L. The compressibilities of hydrogen and of four mixtures of hydrogen and nitrogen at 0, 25, 50, 100, 200 and 300 deg C and to 1 000 atmospheres[J]. J Am Chem Soc, 1988, 60(10): 2300-2303.

[18] MICHELS A, GOUDEKET M. Compressibility of hydrogen between 0 and 150 deg C up to 3 000 atmosph

- [J]. *Physica*, 1941, 8(2): 347-352.
- [19] MICHELS A, DE GRAAFF W, WASSENAAR T, et al. Compressibility isotherms of hydrogen and deuterium at temperatures between -175 deg C and $+150$ deg C (at densities up to 960 amagat) [J]. *Physica*, 1959, 25(1): 25-32.
- [20] VAREKAMP F H, BEENAKKER J J M. The equation of state of the hydrogen isotopes and their mixtures with helium below the boiling point of hydrogen [J]. *Physica*, 1959, 25(4): 889-894.
- [21] KNAAP H F P, KNOESTER M, KNOBLER C M, et al. The second virial coefficients of the hydrogen isotopes between 20 and 70 K [J]. *Physica*, 1962, 28(1): 21-31.
- [22] RUDENKO N S, SLUSAR' V P. Viscosity of hydrogen at constant density in the temperature range from 16.6 to 300 K [J]. *UkrFiz Zh*, 1968, 13(6): 918-922.
- [23] EL HADI Z E H A, DORREPAAL J A, DURIEUX M. Pressure-volume isotherms of hydrogen gas between 19 and 23 degrees K [J]. *Physica*, 1969, 41(2): 320-331.
- [24] MIHARA S, SAGARA H, ARAI Y, et al. The compressibility factors of hydrogen-methane, hydrogen-ethane and hydrogen-propane gaseous mixtures [J]. *J Chem Eng Jpn*, 1977, 10(5): 395-399.
- [25] LAZALDE-CRABTREE H, BREEDVELD G J F, PRAUSNITZ J M. Solvent losses in gas absorption: solubility of methanol in compressed natural and synthetic gases [J]. *AIChE J*, 1980, 26(3): 462-470.
- [26] PEREZ S, SCHMIEDEL H, SCHRAMM B. Second interaction virial coefficients of the noble gas+hydrogen mixtures Ar+H₂, Kr+H₂, and Xe+H₂ [J]. *Z Phys Chem*, 1980, 123(1): 35-38.
- [27] 金新, 张汉鹤, 徐健健, 等. 用开端微波谐振腔测量低温流体平均密度的研究 [J]. *制冷学报*, 1983, 5(4): 1-8.
- JIN Xin, ZHANG Hanhe, XU Jianjian, et al. A study in cryogenic fluid average density measurements using an open-ended microwave cavity [J]. *Journal of Refrigeration*, 1983, 5(4): 1-8.
- [28] MACHADO J R S, STREETT W B, DEITERS U. PVT measurements of hydrogen/methane mixtures at high pressures [J]. *J Chem Eng Data*, 1988, 33(2): 148-152.
- [29] CAREY C, BRADSHAW J, LIN E, et al. Experimental determination of gas properties at high temperatures and/or pressures, 0277977 [R]. Waltham, USA: Panametrics Inc., 1974: 1-138.
- [30] DE HAAS W J. Isotherms of diatomic gases and of their binary mixtures: X Control measurements with the volumometer of the compressibility of hydrogen at 20 C [J]. *Proc K Ned Akad Wet*, 1912, 15(1): 299-303.
- [31] DUNLOP P J, BIGNELL C M, ROBJOHNS H L. Excess and interaction second virial coefficients for twelve binary gaseous systems containing carbon tetrafluoride [J]. *Ber Bunsen-Ges Phys Chem*, 1986, 90(4): 351-353.

(编辑 荆树蓉)