

应用 Wilson 方程的乙醇汽油饱和蒸气压经验预测

刘训标¹, 廖世勇¹, 米林², 石晓辉², 严健¹, 赵波¹

(1. 重庆通信学院电力工程系, 400035, 重庆; 2. 重庆理工大学汽车零部件制造及检测技术省部共建教育部重点实验室, 400050, 重庆)

摘要: 将乙醇汽油混合燃料看作类似于乙醇和碳氢化合物组成的二元体系, 基于 Wilson 方程, 对乙醇汽油混合燃料的饱和蒸气压预测方法进行了理论研究. 通过求解二元混合溶液体系中各组分的活度系数, 对不同乙醇掺混比的乙醇汽油混合燃料的饱和蒸气压进行了计算, 获得了与试验测试较一致的结果. 通过分析混合燃料蒸气压随温度的变化关系, 构建了乙醇汽油混合燃料饱和蒸气压的拟合公式, 并在与试验和计算值的比较中获得了较为满意的结果.

关键词: 乙醇汽油; 饱和蒸气压; Wilson 方程; 活度系数

中图分类号: TK411 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2010)07-0019-04

Empirical Prediction of Saturated Vapor Pressure for Ethanol-Gasoline Blend with Wilson Equation

LIU Xunbiao¹, LIAO Shiyong¹, MI Lin², SHI Xiaohui², YAN Jian¹, ZHAO Bo¹

(1. Department of Power Engineering, College of Chongqing Communication, Chongqing 400035, China; 2. Key Lab of Manufacture and Test Techniques for Automobile Parts of Ministry of Education, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China)

Abstract: In this study, the ethanol-gasoline blend was considered to be a binary system of ethanol and hydrocarbon, and then a theoretical prediction of its saturated vapor pressure was conducted with the Wilson equation. From the analysis on the determination method of activity coefficients for each component in the binary mixture system, the saturated vapor pressure for gasoline with different ethanol blending ratios was calculated. The calculated results are in reasonable agreement with the experimental data with a maximum deviation of less than 9.5%. The relationship of fuel vapor pressure vs temperature was discussed on the basis of the results calculated, and then a fitting formula for the saturated vapor pressure was proposed. The reasonable consistency of the results obtained by experiments, calculations and predictions can be observed in the comparison.

Keywords: ethanol gasoline; saturated vapor pressure; Wilson equation; activity coefficient

石油资源的严重短缺和汽车尾气排放法规的日益严格, 使得世界各国越来越重视内燃机清洁代用燃料的开发研究^[1]. 在众多的代用燃料中, 乙醇以其高辛烷值和高蒸发潜热等特点, 成为研究应用的首选^[2-4]. 乙醇无毒, 与汽油相溶性好, 辛烷值高且燃烧速度快. 已有研究表明, 在汽油中添加乙醇, 可以

有效改善油品的性能和质量, 降低 CO、HC 等主要污染物排放^[5-8]. 乙醇汽油混合燃料已被认为是当前最有潜力的内燃机替代燃料之一.

饱和蒸气压是燃料的重要理化特征参数, 其直接影响着燃用发动机的启动、排放和经济性能. 乙醇的蒸气压低而汽化潜热大, 使得乙醇汽油挥发性增

强,蒸气压可能升高,这不仅增加了混合燃料的蒸发排放,而且加大了供油系产生气阻的可能性^[9],因此有必要对乙醇汽油混合燃料的蒸气压进行研究,为乙醇汽油在发动机上的推广应用提供基础数据。

燃料饱和蒸气压预测方法通常分为基于分子理论的数值方法和基于试验与理论的半经验半理论方法两类。基于分子理论的数值计算需要详尽掌握燃料组成及其各组分的特性参数^[10],计算过程相对较复杂,而饱和蒸气压预测的半经验半理论方法一般是在获得部分试验结果的前提下,结合燃料蒸发特性或状态方程,在理论计算与部分特性参数试验萃取的基础上建立起来的经验预测方法。对于乙醇汽油混合燃料体系,由于汽油的组分相当复杂,对其所有组分特性的完全了解具有较大难度,因此基于试验与理论相结合的半经验半理论方法为首选。

本文提出了基于 Wilson 方程的乙醇汽油混合燃料饱和蒸气压预测方法,通过试验获得了极少几个低掺混比和高掺混比的乙醇汽油混合燃料的饱和蒸气压数据点,在此基础上运用气液平衡理论和 Wilson 方程,求解关键特性参数,获得了全域乙醇掺混比的混合燃料的饱和蒸气压。文中还通过研究混合燃料蒸气压随温度的变化关系,建立了乙醇汽油混合燃料饱和蒸气压的拟合公式。

1 混合燃料蒸气压理论基础

本文计算乙醇汽油混合燃料的饱和蒸气压的理论基础为气液平衡理论和二元 Wilson 吉布斯自由能方程。因为汽油主要由大量的碳氢化合物组成,所以可将乙醇汽油混合燃料看作类似于乙醇和碳氢化合物组成的二元体系^[11-12]。

当理想溶液处于气液两相平衡时,由路易斯-伦达尔逸度法则,有

$$f_i = f_i^0 x_i \quad (1)$$

式中: f_i^0 和 f_i 分别为溶液中组分 i 在纯态和二元溶液体系中的逸度; x_i 为组分 i 在溶液中的摩尔分数。

对于非理想的液态溶液,因其不完全满足拉乌尔定律或逸度法则,所以必须在理想溶液的基础上加以校正,引入组分 i 在溶液中的活度 a_i ,将式(1)变为

$$f_i = f_i^0 a_i \quad (2)$$

即

$$a_i = f_i / f_i^0 \quad (3)$$

也就是说,实际溶液对理想溶液的偏差归结为 a_i 对 x_i 的偏差,该偏差程度可用活度系数表示

$$\gamma_i = a_i / x_i = f_i / (f_i^0 x_i) \quad (4)$$

活度系数 γ_i 是为了使实际溶液满足若干物理化学定律(例如质量作用定律、拉乌尔定律、亨利定律等)而设立的校正系数。

Wilson 提出了用下式表示的二元溶液系超额吉布斯自由能方程^[10]

$$G^E/RT = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (5)$$

这里

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right)$$

式中: V 为组分的体积; λ_{ij} 为组分之间的相互作用能。

把吉布斯-杜亥姆方程

$$RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i^E = \left[\frac{\partial(nG^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (6)$$

应用于式(5),即可得二元溶液中组分1和组分2的活度系数方程分别为

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (7)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \right) \quad (8)$$

无限稀释活度系数是某组分在溶液无限稀释的情况下的活度系数,常用 γ_i^∞ 表示,显然有

$$\ln \gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \left[-\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \right] = 1 - \ln \Lambda_{12} - \Lambda_{21} \quad (9)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left[-\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \right) \right] = 1 - \ln \Lambda_{21} - \Lambda_{12} \quad (10)$$

无限稀释活度系数的对数值称为端值常数,上述方程也称为端值方程。显然,只要端值已知,即可通过求解端值方程获得 Wilson 方程的配偶参数 Λ_{12} 和 Λ_{21} 。

对于二元溶液体系,有 $f = f_1 + f_2$, $\gamma_i = a_i / x_i$, $a_i = f_i / f_i^0$,那么可得

$$f = a_1 f_1^0 + a_2 f_2^0 = x_1 \gamma_1 f_1^0 + x_2 \gamma_2 f_2^0 \quad (11)$$

由 $f = \Phi p$,有

$$\Phi p = x_1 \gamma_1 f_1^0 + x_2 \gamma_2 f_2^0 \quad (12)$$

式中: p 为溶液的饱和蒸气压; Φ 表示逸度系数; 下标 1、2 分别代表乙醇和汽油; 上标 0 表示组分处于纯态条件. 由溶液理论, 各组分逸度等于该组分逸度系数乘以它的蒸气压, 即

$$f_i^0 = \Phi_i^0 p_i^0 \quad (13)$$

为了便于计算, 假定物质的纯态逸度系数与混合态逸度系数之比近似为 1^[13], 即

$$\frac{\Phi_1^0}{\Phi} = \frac{\Phi_2^0}{\Phi} \cong 1 \quad (14)$$

联立式(12)~(14), 可得

$$p = x_1 \gamma_1 p_1^0 + x_2 \gamma_2 p_2^0 \quad (15)$$

对于二元体系, $dx_1 = -dx_2$, 对式(15)求关于 x_1 的偏导, 得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_1}\right)_T = \gamma_1 p_1^0 - \gamma_2 p_2^0 \quad (16)$$

所以, 当 $x_1 = 0$ 时, 由式(15)可得 $\gamma_2 = 1$, 乙醇的无限稀释活度系数

$$\gamma_1^\infty = \frac{1}{p_1^0} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial x_1}\right)_{x_1=0} + p_2^0 \right] \quad (17)$$

同理, 当 $x_1 = 1$ 时, 有 $\gamma_1 = 1$, 汽油的无限稀释活度系数

$$\gamma_2^\infty = \frac{1}{p_2^0} \left[-\left(\frac{\partial p}{\partial x_1}\right)_{x_1=1} + p_1^0 \right] \quad (18)$$

2 蒸气压方程组求解

由式(17)、(18)可知, 若已知混合燃料中乙醇含量在极浓和极稀两端点附近的饱和蒸气压数组值, 混合组分的无限稀释活度系数 γ_1^∞ 和 γ_2^∞ 可以由其曲线端点斜率 $\left(\frac{\partial p}{\partial x_1}\right)_{x_1=1}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial x_1}\right)_{x_1=0}$ 求解获得, 进而由式(9)、(10), 可得 Wilson 吉布斯自由能方程中的配偶参数 Λ_{12} 和 Λ_{21} .

在获得 Λ_{12} 和 Λ_{21} 的情况下, 通过将预定的乙醇汽油混合燃料组分的摩尔分数 x_1 和 x_2 代入式(7)、(8), 就可算出二元混合燃料体系中乙醇的活度系数 γ_1 和汽油的活度系数 γ_2 , 然后由 $p = x_1 \gamma_1 p_1^0 + x_2 \gamma_2 p_2^0$, 可获得混合燃料的饱和蒸气压.

3 计算结果分析

为验证上述估算方法的可靠性, 文中对商用 90 号无铅汽油与体积分数为 99.7% 的无水乙醇组成的混合燃料, 利用 SYD-8017 型蒸气压试验器基于 Reid 测试法对不同掺混比的乙醇汽油混合燃料的饱和蒸气压进行了测试. 文中分别选用乙醇含量在

极浓和极稀两端点附近的饱和蒸气压数组(各 3 个点, 如图 1 所示)作为计算分析的初始条件点, 运用最小二乘法拟合, 得到了端点处蒸气压的拟合曲线(如图 1 中曲线所示), 并获得了 $\left(\frac{\partial p}{\partial x_1}\right)_{x_1=1}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial x_1}\right)_{x_1=0}$ 的数值大小, 从而获得了全乙醇浓度范围的混合燃料体系中各组分的活度系数, 结果如图 2 所示. 从图 2 可以看到, 在溶液温度相对低(37.8 °C)的时候, 无论何种乙醇掺混比, 汽油的活度系数几乎都大于乙醇的活度系数. 这说明在该温度条件下, 混合物中汽油的蒸发占主流, 特别是当乙醇体积分数 $\varphi_1 < 50\%$ 的情况. 当溶液温度升高到 50 °C 时, 尽管混合燃料中汽油的活度系数的变化规律仍然是在汽油高浓度($\varphi_1 < 50\%$)时活度系数较大, 然而乙醇的活度系数几乎与 37.8 °C 时呈现出相反的趋势, 当乙醇体积分数超过 1/2 时, 其活度系数上升速度加快, 超过了汽油, 说明此时乙醇的蒸发占了上风.

图 3 将乙醇汽油蒸气压计算值和试验数据进行了对比, 总体而言, 理论预测的蒸气压和试验所得蒸气压的变化趋势完全一致, 计算结果与试验测试结果吻合程度较高, 特别是在低乙醇掺混比区间, 两者相差很小. 不同温度下混合燃料饱和蒸气压的总体变化趋势都是随乙醇含量的增加先增大后又减小, 但均在乙醇体积分数约为 20% 时达到了最大值. 这是因为乙醇体积分数为 20% 左右时, 混合燃料产生了正共沸混合物^[12], 蒸气压相对较大. 计算与试验结果的最大差值为 7.8 kPa, 按百分比标定为 9.5%.

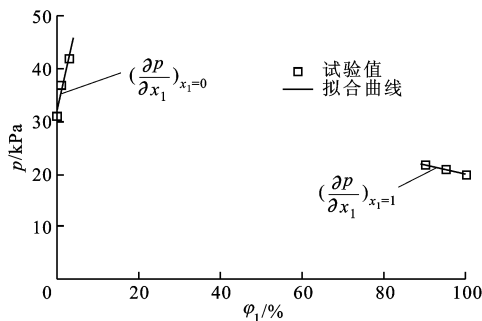


图 1 由试验测试点获取混合燃料组分的无限稀释活度系数

在一定的温度条件下, 溶液饱和蒸气压可近似用克劳修斯-克拉贝龙方式来表示^[10,13]

$$\log p = -\frac{A}{T} + C \quad (19)$$

式中: p 为溶液的饱和蒸气压, Pa; T 为温度, K; A 、

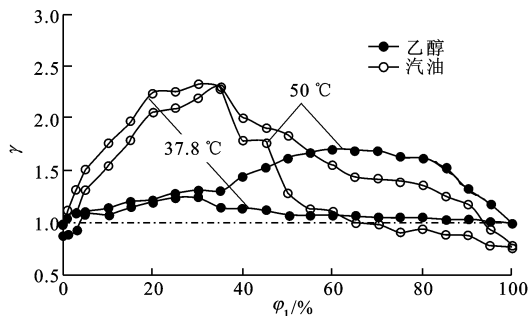


图2 汽油和乙醇在混合燃料中的活度系数

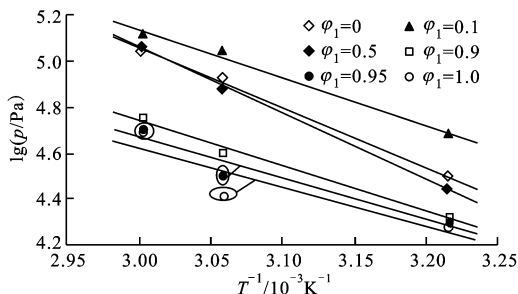
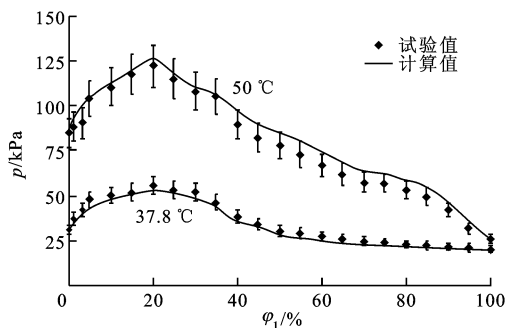


图4 不同掺醇比的混合燃料饱和和蒸汽压随温度的变化关系



图中误差线为9.5%

图3 计算与试验蒸汽压的比较

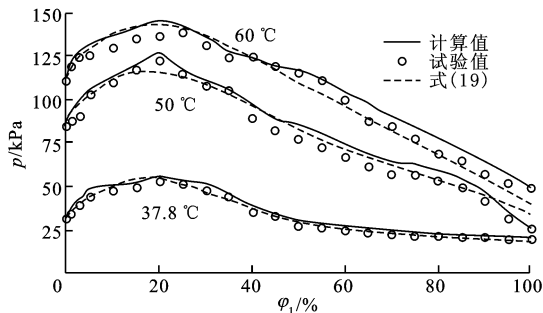


图5 混合燃料饱和蒸汽压试验和计算值与拟合公式计算值的比较

C为常数. 文中还基于上述计算结果对混合燃料饱和蒸汽压与温度的关系进行了研究, 结果见图4. 从图中可以看到, 当混合燃料中乙醇体积分小于90%时, 混合燃料的饱和蒸汽压的对数 $\lg p$ 与 $1/T$ 的线性关系很好, 而当乙醇体积分95%乃至纯乙醇时, 计算结果与拟合直线的偏差相对较大(图4中圈点). 这主要是因为克劳修斯-克拉贝龙方式对缔合液体(如醇类)蒸汽压表示的缺点^[10]所致. 分析图4中拟合直线的参数A和C, 可以进一步得出A、C为混合燃料掺醇比 φ_1 的函数, 其中

$$A = 20\,714\varphi_1^4 - 51\,757\varphi_1^3 + 38\,980\varphi_1^2 - 8\,932.4\varphi_1 + 2\,595.4 \quad (20)$$

$$C = 59.99\varphi_1^4 - 150.53\varphi_1^3 + 112.76\varphi_1^2 - 25.666\varphi_1 + 12.855 \quad (21)$$

图5所示为拟合公式(19)的计算值与试验及前述计算结果的比较, 从图中可以发现, 在研究范围内, 式(19)的计算值与试验和计算结果都比较一致, 而对于乙醇体积分超过95%的混合燃料, 误差稍大. 考虑到当前乙醇汽油发动机应用的主要是乙醇的低比率掺混, 因而仍然可确保该拟合公式的工程应用.

4 结 论

(1) 本文将乙醇汽油混合燃料看作类似于乙醇和碳氢化合物组成的二元体系, 利用气液平衡理论

和无限稀释活度系数知识, 在二元 Wilson 吉布斯自由能方程基础上, 建立了理论预测乙醇汽油混合溶液的饱和蒸汽压的新途径.

(2) 通过研究混合燃料中乙醇与汽油的活度系数的变化关系, 获得了不同乙醇掺混比的混合燃料的饱和蒸汽压数值. 通过比较发现, 理论预测的蒸汽压和试验所得蒸汽压的变化趋势完全一致, 不同温度下混合燃料的饱和蒸汽压都是随乙醇含量的增加先增大后又减小. 计算与试验结果的最大误差低于7.8 kPa, 按百分比标定为9.5%.

(3) 利用计算所得的混合燃料饱和蒸汽压数值进行了经验拟合, 得到了计算混合燃料饱和蒸汽压的经验公式.

参考文献:

- [1] 蒋德明, 黄佐华. 内燃机替代燃料燃烧学 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2007.
- [2] LIAO S Y, JIANG D M, CHENG Q, et al. Investigation of the cold-start combustion characteristics of ethanol-gasoline blends in a constant-volume chamber [J]. Energy Fuels, 2005, 19(3): 813-819.
- [3] WU C W, CHEN R H, PU J Y, et al. The influence of air-fuel on engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline-blended fuels [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(40): 7093-7100.

- [4] MCCALLUM P W, TIMBARIO T J, BECHTOLD R L, et al. Alcohol fuels for highway vehicles [J]. Chemical Engineering Progress, 1982,78(8):52-59.
- [5] 谭满志, 郭英男, 刘金山. 化油器发动机燃用不同比例乙醇汽油的性能和排放试验 [J]. 吉林大学学报, 2005, 35(1):24-28.
- TAN Manzhi, GUO Yingnan, LIU Jinshan. Performance and exhaust emissions of carburetor engine fueled with different ethanol-gasoline blends [J]. Journal of Jilin University of Technology, 2005,35(1):24-28.
- [6] 刘方杰, 魏衍举, 刘圣华, 等. 乙醇汽油发动机非常规排放及其催化转化的研究 [J]. 西安交通大学学报, 2010,44(1):13-16.
- LIU Fangjie, WEI Yanju, LIU Shenghua, et al. Unregulated emissions and their three-way catalytic conversion of a spark ignition engine fueled with ethanol-gasoline [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2010,44(1):13-16.
- [7] 刘圣华, 魏衍举, 吕胜春, 等. 乙醇汽油发动机排放特性研究 [J]. 西安交通大学学报, 2006,40(7):745-775.
- LIU Shenghua, WEI Yanju, LU Shenchun, et al. Study on emission characteristics of gasohol engine [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2006, 40(7):745-775.
- [8] POULOPOULOS S G, SAMARAS D P, PHILOPOULOS C J. Regulated and unregulated emissions from an internal combustion engine operating on ethanol-containing fuels [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(26):4399-4406.
- [9] CHENG Gang, YAN Liyung, ZHOU Hua. The oil vessel structure optimization by the use of CFD in the oil injection twin-screw compressor [C]//International Compressor Engineering Conference at Purdue. Purdue, USA: Purdue University, 2004:1-7.
- [10] 高光华, 童景山. 化工热力学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2007.
- [11] ZUDKEVITCH D, MURTHY A K S, GMEHLING J. Thermodynamic aspects of reformulation of automotive fuels [J]. Hydrocarbon Processing, 1995,74(6):93.
- [12] FRENCH R, MALONE P. Phase equilibrium of ethanol fuel blends [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 228/229:27-40.
- [13] PIVIDAL K A, STERNER C, SANDLER S I. Vapour-liquid equilibrium from infinite dilution activity coefficients: measurement and prediction of oxygenated fuel additives with alkenes [J]. Fluid Phase Equilibria, 1992,72:227-250. (编辑 荆树蓉)