

基团对应状态法(CSGC)用于纯物质饱和蒸气压的估算*

李 平 马沛生 衣守志 赵志刚 丛霖滋

(天津大学化学工程系, 天津 300072)

摘 要 将对应态原理与基团贡献法相结合, 引入拟临界性质的概念, 提出基团对应状态法(Corresponding State with Group Contribution, 简称CSGC). 并将其与Riedel方程相结合用于饱和蒸气压的估算, 提出新的蒸气压估算方程(CSGC-PR方程). 88种基团的参数由包括饱和烃、不饱和烃、环烃、芳烃、含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物、含卤化合物等350种物质5255个饱和蒸气压实验数据关联获得. 新模型的估算精度优于现有的对应状态法, 不仅对于高碳数分子有良好的估算精度, 并对非极性物质能较好地外推高压下的饱和蒸气压.

关键词 基团贡献 蒸气压 流体物性估算

1 引言

目前, 用于纯物质饱和蒸气压的估算最常用的方法主要是对应状态法和基团贡献法^[1]. 对应状态法是根据物质的临界性质所提供的信息来估算其他物性, 该法计算简捷、估算精度较高, 但许多物质尤其是大分子物质因其在临界区附近热稳定性较差, 故临界性质数据很难获得, 使得对应状态法的使用受到了一定的限制. 基团贡献方法是近些年来发展起来的估算方法, 这种方法的优点是估算范围广、预测性能强, 但对于随温度变化的物性估算, 其形式比较复杂, 有些估算方程还需要物质的微观参数, 给使用带来不便.

本文将对应状态原理与基团贡献方法相结合, 引入拟临界性质的概念, 提出一种新的物性估算方法——基团对应状态法(Corresponding State with Group Contribution, 简称CSGC).

本文应用CSGC方法与Reidel方程^[2]相结合并应用于物质饱和蒸气压的估算, 提出一个新的蒸气压估算方程(CSGC-PR方程), 对纯物质饱和蒸气压进行了计算.

2 CSGC方法和CSGC-PR蒸气压方程

CSGC方法的基本思想是用基团贡献方法计算物质的拟临界性质, 并用来代替对应状态方法中所需的物质临界性质, 构成预测型的物性估算方程, 以解决那些难以获得临界数据的物质物性估算问题. CSGC方法集对应状态和基团贡献两种方法的优点于一身, 可用于构造各种物性的估算方程, 如关于饱和蒸气压、蒸发焓、表面张力等物性的估算方程.

Riedel对应状态蒸气压方程^[2]是目前工程上经常使用并且普遍认为精度较高的估算方程. 最近, Vetere将近年来发表的对应状态蒸气压方程与Riedel方程进行比较的基础上指出,

1994-06-23收到初稿, 1994-09-26收到修改稿.

联系人及第一作者: 李平, 女, 40岁, 博士, 副教授.

* 国家自然科学基金资助项目.

Riedel 方程在通过正常沸点和仅需 2 个临界参数预测纯物质蒸气压方面, 优于近年来发表的对对应状态蒸气压方程^[3]。因此, 本文选择 Riedel 方程作为应用 CSGC 方法估算物质饱和蒸气压的基础方程。

本文在文献[4]的基础上进行改进后, 提出基团贡献方程来计算物质的拟临界性质 T_c^* 和 p_c^*

$$T_c^* = T_b / \left[A_T + B_T \sum_i n_i \Delta T_i + C_T \left(\sum_i n_i \Delta T_i \right)^2 + D_T \left(\sum_i n_i \Delta T_i \right)^3 \right] \quad (1)$$

$$p_c^* = 101.325 \ln T_b / \left[A_p + B_p \sum_i n_i \Delta p_i + C_p \left(\sum_i n_i \Delta p_i \right)^2 + D_p \left(\sum_i n_i \Delta p_i \right)^3 \right] \quad (2)$$

将由式(1)和式(2)获得的拟临界性质 T_c^* 和 p_c^* 来代替 Riedel 方程中的临界性质 T_c 和 p_c , 便得到与 Riedel 方程具有相似形式的 CSGC-PR 方程

$$\ln p_i^* = A - \frac{B}{T_i^*} + C \ln T_i^* + D T_i^{*6} \quad (3)$$

式中 $p_i^* = p/p_c^*$, $T_i^* = T/T_c^*$, $A = -35Q$, $B = -36Q$,

$C = 42Q + \alpha_c$, $D = -Q$, $Q = 0.0838(3.758 - \alpha_c)$,

$$\alpha_c = \frac{0.315\phi_b + \ln(p_c^*/101.325)}{0.0838\phi_b - \ln T_{br}^*}, \quad \phi_b = -35 + \frac{36}{T_{br}^*} + 42 \ln T_{br}^* - T_{br}^{*6}, \quad T_{br}^* = T_b/T_c^*$$

本文对包括饱和烃、不饱和烃、环烃、芳烃、含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物、含卤化合物等 350 种物质的 5255 个饱和蒸气压实验数据, 用 CSGC-PR 方程进行关联, 得到式(1)和式(2)的 8 个常数, 分别为:

$$A_T = 0.5782585, \quad B_T = 1.061273, \quad C_T = -1.778714, \quad D_T = -0.4998375,$$

$$A_p = 0.04564342, \quad B_p = 0.3046466, \quad C_p = -0.0652039, \quad D_p = -0.04390779$$

得到的 88 种基团的参数值列于表 1。

3 计算结果

表 2 是用 CSGC-PR 方程关联的 19 类 350 种物质饱和蒸气压与实验数据的比较, 表中实验数据除环醇等少数物质外, 均选自文献[5]。在这些物质中, 许多物质缺少临界性质数据, 因此一般的对应状态方程无法对其进行估算, 而 CSGC-PR 方程仍给出了令人满意的精度, 总平均百分误差为 1.03%。表中还给出了 CSGC-PR 方程对各类物质蒸气压计算的误差分布情况。由表 2 还可见, 用于 88 种基团参数回归的实验数据除含卤化合物和含氮化合物的蒸气压的范围较宽外, 其他物质的蒸气压均在 280 kPa 以下。

为了考察 CSGC-PR 方程的预测精度和适用范围, 本文选择了 28 种未参与回归参数的物质, 用 CSGC-PR 方程进行预测, 并与 Riedel 方程进行了比较, 其结果列于表 3 中。用于 Riedel 方程的临界温度和压力数据以及正常沸点数据均选自文献[1]、[6]中的实验数据。表中结果表明: CSGC-PR 方程有良好的预测精度, 尤其是对于高碳数的大分子物质误差明显低于 Riedel 方程。

本文还对 CSGC-PR 方程的高压外推情况进行了考察。对 14 种物质在 0.1~5.3 MPa 范围内的蒸气压进行了预测, 计算结果列于表 4 中, 表中实验数据选自文献[7]。从表中的结果可见, 对于烷烃、烯烃、酯等物质, 预测精度是十分令人满意的。

表 1 CSGC-PR 方程基团贡献参数

Table 1 Group contribution parameters of CSGC-PR equation

No.	基 团	$\Delta T \times 10^{-4}$	$\Delta p \times 10^{-3}$	No.	基 团	$\Delta T \times 10^{-3}$	$\Delta p \times 10^{-2}$
1	$-\text{CH}_3$	140.86	104.75	45	$(-\text{NH}-)_R$	78.16	14.74
2	$-\text{CH}_2-$	125.20	48.64	46	$(-\text{NH}_2)_{RC}$	60.03	25.93
3	$\text{>CH}-$	97.94	16.68	47	$(-\text{NH}_2)_{AC}$	-31.50	-16.98
4	>C<	27.54	-2.86	48	$(\text{>N}-)_{AC}$	14.09	-40.95
5	$-\text{CH}_2$	113.63	95.44	49	$(-\text{NH}-)_{AC}$	4.02	-83.52
6	$-\text{CH}-$	134.87	56.43	50	$(-\text{N}-)_R$	9.71	-1.23
7	$-\text{C<}$	228.86	56.29	51	$(-\text{N}-)_N$	20.26	-1.43
8	$-\text{C=}$	22.39	20.49	52	$(-\text{NH}-)_N$	22.75	-44.60
9	$=\text{CH}$	1.43	10.05	53	$-\text{SH}$	29.01	14.78
10	$=\text{C=}$	98.27	2.02	54	$(-\text{SH})_{RC}$	8.05	-2.58
11	$(-\text{CH}_2-)_R$	129.50	75.29	55	$(-\text{SH})_{AC}$	-1.62	11.82
12	$(\text{>CH-})_R$	119.05	70.48	56	$-\text{S-}$	22.49	70.17
13	$(\text{>C<})_R$	-36.43	20.27	57	$(-\text{S-})_R$	27.71	10.67
14	$(-\text{CH}_3)_{RC}$	106.77	51.51	58	$(-\text{S-})_{RC}$	11.39	-29.40
15	$(-\text{CH}_2-)_{RC}$	117.57	59.24	59	$(-\text{S-})_{AC}$	9.37	-15.89
16	$(\text{>CH-})_{RC}$	126.37	47.41	60	$-\text{CF}_2$	45.76	21.01
17	$(\text{>C<})_{RC}$	101.11	90.83	61	$-\text{CCl}_2$	15.24	85.70
18	$(-\text{CH-})_R$	201.32	113.79	62	$-\text{CHCl}$	13.18	77.90
19	$(=\text{C<})_R$	-165.68	-105.90	63	$-\text{CHBr}$	50.35	18.73
20	$(-\text{CH-})_{RC}$	232.82	42.71	64	$-\text{CF-}$	31.05	11.53
21	$(-\text{CH-})_A$	83.68	43.80	65	$-\text{CCl-}$	26.09	70.10
22	$(=\text{C<})_A$	115.77	1.09	66	$-\text{CF}_3$	31.01	13.95
23	$(-\text{CH}_3)_{AC}$	151.88	123.97	67	$-\text{CCl}_3$	47.08	28.37
24	$(-\text{CH}_2-)_{AC}$	174.00	100.97	68	$-\text{CH}_2\text{F}$	19.14	82.87
25	$(-\text{CH<})_{AC}$	14.17	-24.94	69	$-\text{CH}_2\text{Cl}$	17.28	78.17
26	$(\text{>C<})_{AC}$	97.77	6.82	70	$-\text{CH}_2\text{Br}$	16.27	89.31
27	$(-\text{CH-})_N$	108.93	45.33	71	$-\text{CHCl}_2$	39.38	15.48
28	$(=\text{C<})_N$	62.37	87.90	72	$-\text{CF}_2-$	24.14	13.76
29	$(-\text{CH}_3)_{NC}$	248.47	89.60	73	$-\text{CHF-}$	13.85	64.94
30	$-\text{OH}$	1017.00	1.78	74	$-\text{CHCl-}$	16.46	85.99
31	$(-\text{OH})_{RC}$	225.88	-281.97	75	>CF-	5.58	52.50
32	$(-\text{OH})_{AC}$	88.73	-116.34	76	>CCl-	27.04	28.14
33	>C=O	187.40	-10.71	77	>CBr-	36.62	15.52
34	$-\text{O-}$	176.17	27.55	78	$(-\text{CF}_2-)_R$	12.40	56.51
35	$-\text{CHO}$	767.71	337.48	79	$(\text{>CF-})_R$	18.22	32.40
36	$(-\text{CHO})_{AC}$	536.46	255.93	80	$(-\text{CHF-})_R$	-2.41	19.67
37	$-\text{COOH}$	1381.60	209.87	81	$(-\text{CF}_3)_{RC}$	21.62	15.60
38	HCOO-	294.12	46.19	82	$(-\text{CF}_2-)_{RC}$	13.61	14.62
39	$-\text{COO-}$	188.41	-487.60	83	$(-\text{CF-})_A$	27.80	12.75
40	$(-\text{COO-})_{AC}$	892.07	496.59	84	$(-\text{CCl-})_A$	21.64	10.02
41	$-\text{NH}_2$	-18.93	-84.92	85	$(=\text{CBr-})_A$	17.00	81.57
42	$-\text{NH-}$	-319.57	-211.72	86	$(-\text{Cl-})_A$	53.54	26.95
43	>N-	338.14	123.74	87	$(-\text{CF}_3)_{AC}$	19.30	11.29
44	$-\text{CN}$	334.95	130.14	88	$(-\text{Br})_{NC}$	-8.66	26.64

下角标: A—芳环; AC—与芳环相连的基团; R—非芳环; RC—与非芳环相连的基团; N—萘环; NC—与萘环相连的基团。

表 2 CSGC-PR 方程计算的各种类型物质蒸气压与实验值的比较

Table 2 Comparison of calculated vapor pressures with experimental values

No.	物质种类	化合物数	点数	T/K	p/kPa	平均误差/%	误差范围/%						
							<1	1~2	2~3	3~4	4~5	5~10	10~15
1	烷烃	36	595	135~576	1~270	0.73	29	4	2	0	0	1	0
2	烯烃	21	264	149~505	26~276	0.59	16	4	1	0	0	0	0
3	炔烃	9	101	192~411	1~257	0.87	5	4	0	0	0	0	0
4	二烯	5	52	199~341	9~181	0.99	2	3	0	0	0	0	0
5	环烷烃	16	275	183~455	3~129	0.49	15	0	1	0	0	0	0
6	环烯烃	5	55	196~423	1~129	0.64	4	1	0	0	0	0	0
7	芳烃	18	323	294~484	10~205	0.48	16	1	1	0	0	0	0
8	萘	3	50	399~518	6~102	0.18	3	0	0	0	0	0	0
9	醇	26	367	289~569	0~155	3.67	3	4	6	4	4	4	1
10	环醇	2	44	346~456	6~206	1.44	0	2	0	0	0	0	0
11	醚	13	176	194~459	4~180	1.15	6	6	1	0	0	0	0
12	酮	16	311	260~538	4~206	0.83	13	1	1	1	0	0	0
13	酚	13	179	370~521	13~141	1.58	3	8	0	2	0	0	0
14	醛	4	39	272~476	44~180	0.87	3	1	0	0	0	0	0
15	酯	12	178	259~505	70~202	1.26	8	1	0	2	1	0	0
16	酸	4	58	325~446	6~180	3.71	2	0	0	0	1	1	0
17	含氮化合物	43	703	222~542	8~349	1.10	30	7	3	1	1	1	0
18	含硫化合物	35	585	273~485	19~270	0.48	31	4	0	0	0	0	0
19	含卤素化合物	69	900	158~599	6~652	1.08	48	14	2	0	2	2	1
总计		350	5255			1.03	237	65	18	10	9	9	2

表 3 28 种物质蒸气压的预测结果

Table 3 Predicted results of saturated vapor pressure for 28 substances

No.	物质	T/K	p/kPa	数据点数	平均误差/%	
					CSGC-PR	Riedel
1	2-甲基丁烷	289~302	67~104	7	0.08	0.32
2	2,2,3-三甲基戊烷	340~400	37~208	4	0.60	2.92
3	正己烷	463~560	7~101	16	0.30	3.20
4	正十八烷	448~580	1~101	6	0.85	3.29
5	1-丁烯	216~273	9~128	7	0.89	1.20
6	1-十四烯	432~525	7~103	10	0.45	0.23
7	丙炔	194~250	4~99	10	0.62	0.60
8	1,3-二丁烯	198~272	2~114	12	1.15	1.72
9	环己烷	291~353	9~100	15	1.22	0.35
10	丙基环戊烷	325~405	6~104	19	1.53	2.57
11	对二甲苯	337~419	6~104	20	0.12	1.57
12	丙基苯	349~433	6~104	19	0.52	1.47
13	1,4-二乙基苯	370~458	6~104	20	0.19	1.57
14	2-丙醇	325~362	27~133	17	1.64	1.77
15	1-庚醇	337~450	1~101	13	2.90	30.91
16	1-癸醇	400~523	3~156	25	3.65	25.56
17	二异丙基醚	297~340	19~98	19	0.31	0.87
18	异丁基甲基酮	295~389	2~101	9	1.79	5.06
19	3-甲酚	423~474	20~99	11	0.52	1.12
20	异丁醛	286~336	13~97	10	0.21	2.85
21	乙酸丁酯	333~399	9~101	15	0.62	0.46
22	2-丙胺	277~334	31~270	13	0.42	0.25
23	2-甲基胺	392~473	8~101	7	1.14	1.43
24	4-甲基吡啶	350~419	10~102	19	1.10	0.13
25	硫代环丙烷	291~361	25~270	14	0.29	8.20
26	二乙基硫	319~396	20~232	14	0.34	1.14
27	乙基氟	230~286	7~102	11	0.19	0.60
28	乙基氯	189~255	7~229	8	0.62	2.58
总计				370	0.90	3.85

表 4 CSGC-PR 方程对 14 种物质高压蒸汽压的预测结果
Table 4 Predicted results of vapor pressures for 14 substances in high pressure

No.	物质	T/K	p/MPa	数据点数	平均误差%
1	正丁烷	320~423	0.5~3.7	12	1.24
2	异丁烷	298~398	0.4~3.1	16	0.71
3	1-丁烯	278~344	0.2~1.0	6	0.19
4	1,3-丁二烯	278~323	0.1~0.6	7	1.24
5	环己烷	451~554	0.9~4.1	12	1.66
6	2-甲基萘	424~639	0.1~0.8	29	0.53
7	丙酮	355~508	0.2~4.7	18	3.66
8	2-丁酮	374~537	0.2~4.2	21	2.05
9	乙酸乙酯	350~523	0.1~3.9	20	0.99
10	草酸二甲酯	444~529	0.1~0.9	9	2.75
11	3-甲酚	511~598	0.2~1.1	13	3.44
12	1,2-二氯乙烷	353~560	0.1~5.3	67	2.27
13	全氟丙烷	330~345	1.9~2.7	13	4.25
14	1,2,3,5-四氟苯	386~416	0.2~0.5	6	3.31
	总计			249	2.02

4 结论

1. 基团对应状态法(CSGC)既有对应状态法的简单形式和精确的估算精度,又有基团贡献方法广泛的适用性,是目前较为准确有效的估算方法,该方法可用于构造各种物性的估算方程。

2. CSGC-PR 方程仅需要物质的正常沸点数据就可较精确的估算物质的饱和蒸汽压,误差明显低于对应状态方程。

3. CSGC-PR 方程对于缺少临界数据的物质,尤其是大分子物质饱和蒸汽压,有良好的估算精度,并对非极性物质能较好地外推高压下的饱和蒸汽压。

符 号 说 明

A_T, B_T, C_T, D_T ——方程(1)中常数

A_p, B_p, C_p, D_p ——方程(2)中常数

M ——基团种类数

n ——基团数

p ——蒸汽压, kPa

p_c ——临界压力, kPa

p_c^* ——拟临界压力, kPa

Δp_i ——基团 i 对拟临界压力的贡献值

T ——温度, K

T_c ——临界温度, K

T_c^* ——拟临界温度, K

T_b ——正常沸点, K

ΔT_i ——基团 i 对拟临界温度的贡献值

下角标

b——正常沸点

c——临界态

r——对比态

i ——基团

参 考 文 献

- 1 Reid R C, Prausnitz J M, Poling B E. The Properties of Gases and Liquids, 4 Ed. New York: Mc Graw - Hill, 1987
- 2 Riedel L. Chem Eng Tech, 1954,26,83
- 3 Vetere A. Ind Eng Chem Res, 1991,30:2487
- 4 Ma P Sh, Xu M, Xu W, et al. J Chem Ind Eng(China),1990,5:235
- 5 Boublik T, Fried V, Hala E. The Vapor Pressures of Pure Substances, 2nd, Ed. Elsevier Science Publishers B V, 1984
- 6 Smith B D, Srivastava R. Thermodynamic Data for Pure Compounds, New York: Elsevier, 1986
- 7 张建侯, 马沛生, 徐明. 化工学报, 1986,1,69~79

ESTIMATION OF VAPOR PRESSURES FOR PURE SUBSTANCES WITH CORRESPONDING - STATES GROUP - CONTRIBUTION METHOD (CSGC)

Li Ping, Ma Peisheng, Yi Shouzhi, Zhao Zhigang and Cong Linzi

(Department of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract A new estimation method(CSGC) was proposed by combining corresponding state principle with group contribution method and a new vapor pressure equation(CSGC - PR) was developed with this method. Contribution values of 88 groups were obtained by correlating 5255 vapor pressure experimental data of 350 substances including saturated hydrocarbons, unsaturated hydrocarbons, cyclohydrocarbons, aromatics, oxygen compounds, sulfur compounds, nitrogen compounds, halohydrocarbons, etc. The new model is suitable to a wide variety of hydrocarbons and has good accuracy. Predicted results for vapor pressures of 28 substances (on database) show that the CSGC - PR equation is superior to the corresponding state equations. Satisfactory results were also obtained in predicting vapor pressures of nonpolar substances under a high pressure.

Keywords group contribution, vapor pressure, estimation of property of fluid