跨越比容平移立方型状态方程及其高阶跨越函数

杨富方¹, 刘强², 段远源^{1*}, 杨震¹

1. 清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 二氧化碳资源化利用与减排技术北京市重点实验室, 北京 100084;

2. 中国石油大学(北京)机械与储运工程学院, 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

* 联系人, E-mail: yyduan@tsinghua.edu.cn

2019-06-10 收稿, 2019-07-18 修回, 2019-07-19 接受, 2019-09-06 网络版发表

国家自然科学基金(51736005, 51506223, 51621062)资助

摘要 临界点是气液共存的最高温度和压力状态. 在临界点, 相界面消失, 流体的热力学性质遵循渐近奇异性和标度律. 状态方程是描述流体热力学性质的重要工具. 经典的状态方程可以准确地描述远离临界点温度、密度区域内的热力学性质, 但在临界点失效, 不能正确地再现热力学性质所遵循的渐近规律. 重整化群理论给出了临界点物理规律的严格描述, 但仅适用于极接近临界点的区域. 跨越方法以半理论的方式将适用于临界点的重整化群理论和适用于远离临界点温度、密度区域的经典热力学性质模型连接起来. 本文基于Kiselev跨越方法, 以甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、正戊烷、正己烷、二氧化碳为例, 建立了跨越比容平移(volume translation, VT)Soave-Redlich-Kwong(SRK)状态方程. 跨越函数决定了跨越状态方程从临界奇异性恢复为经典规律的收敛特性. 本文比较了采用2~8阶跨越函数的跨越VTSRK状态方程的不同表现, 探究了跨越函数的阶数对跨越状态方程热力学性质计算精度的影响, 分析了各阶跨越函数在远离临界点时的收敛行为. 研究发现, 采用3阶跨越函数的跨越VTSRK状态方程综合性能最优. 本文提出, 跨越状态方程应当根据流体和经典状态方程的特性选取恰当的跨越函数阶数, 从而以较少的可调参数同时实现近临界区和远离临界点区域高精度的热力学性质描述. 此外, 由本文跨越VTSRK状态方程确定的临界指数值与由重整化群理论决定的真实值非常接近; 而由经典的SRK状态方程计算的临界指数为由平均场理论决定的经典值, 与正确的临界指数值有很大的偏差.

关键词 临界现象, 状态方程, 跨越方法, 热力学性质, 渐近奇异性

临界现象是一种重要的物理现象. 自1869年Andrews^[1]发现气液相变的临界点以来, 关于临界现象的研究经久不衰, 临界现象的普适规律已经在气液相变、铁磁和反铁磁相变、量子比特体系相变、湍流的有序和混沌相变等多种物理体系中得到验证^[2,3]. 在临界点, 气液相变体系相界面消失, 气液两相合并为一相, 热力学性质呈现奇异性: 比定容热容、比定压热容、等压膨胀系数、等温压缩系数等均发散, 声速则减小为0^[4,5]. 对临界点处急剧变化的热力学性质善加

利用是提高能源、化工系统性能的潜在途径^[6].

流体是工业过程物质传递和能量转换的重要介质. 对流体热力学性质的准确描述是工业过程设计和优化的基础. 以Soave-Redlich-Kwong(SRK)^[7], Peng-Robinson(PR)^[8]等模型为代表的立方型状态方程可较为准确地再现饱和蒸气压和气相密度, 但在液相区和近临界区计算偏差显著增大. 比容平移方法(volume translation, VT)^[9~13]可在保持饱和蒸气压高精度的同时, 以很小的气相密度计算精度为代价, 大幅度提高液相密度

引用格式: 杨富方, 刘强, 段远源, 等. 跨越比容平移立方型状态方程及其高阶跨越函数. 科学通报, 2019, 64

Yang F F, Liu Q, Duan Y Y, et al. Crossover volume translation cubic equation of state and its high-order crossover functions (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64, doi: [10.1360/TB-2019-0159](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0159)

的计算精度,但仍无法正确地描述近临界区的热力学性质.立方型状态方程^[7,8,14]、缔合模型^[15~17]、多参数状态方程^[18,19]等经典模型,在远离临界点温度、密度区域内的热力学性质计算中取得了巨大的成功,但在临界点却均失效:所有的经典模型均无法正确地描述临界点的渐近规律;即便是水和二氧化碳的国际标准状态方程,在计算比定容热容等热力学性质接近临界温度的等温线时,也会呈现非物理的振荡行为^[18~20].

流体在气液临界点的真实物理规律可由重整化群理论严格描述^[3,21,22].但是,重整化群理论仅在极接近临界点的区域内起主导作用;而在远离临界点,进入常规区域时,临界奇异性对流体热力学性质的影响急剧减小以至于可以完全忽略. Kiselev^[23]基于对Landau展开^[24]的重整化群变换提出了跨接方法,在临界点施加重整化群理论,使得状态方程可以严格地再现热力学性质的渐近奇异性 and 标度律;在远离临界点的温度、密度区域,使重整化群理论的贡献消失,恢复到经典状态方程.跨接方法已被成功地应用于立方型状态方程^[23,25~29]、统计缔合流体理论^[30]、多参数状态方程^[20,31]等.由于跨接方法以跨接函数提供临界点和常规区域之间的半理论连接,选取恰当的跨接函数是跨接状态方程实现高精度热力学性质描述的前提.

最初的跨接方法采用隐式的跨接函数^[23],热力学性质的计算需在每个温度、密度状态点迭代求解跨接函数参数的超越方程. Kiselev和Ely^[32]提出基于2阶Padé展开的显式跨接函数(以下将跨接函数Padé展开的阶数称为跨接函数的阶数). Dicko和Coquelet^[33]提出高阶跨接函数的一般形式,并在其建立的跨接SRK状态方程中采用了基于5阶Padé展开的跨接函数,但其采用了早期的隐式参数化跨接函数^[34],因而需迭代计算且模型较复杂. Kudelkova等人^[35]、Feyzi等人^[36]、Lee等人^[37]提出了对Kiselev跨接函数的经验修正方法.但是,这些方法或者需要引入额外的可调参数,或者不能获得令人满意的计算结果^[33].文献[32~34]中对跨接函数阶数的选取具有随意性和主观性(通常选取2阶或5阶).但是,Padé展开的阶数从数学上决定了跨接函数在远离临界点时作用的收敛行为,即跨接状态方程恢复到经典状态方程的行为.因此,对跨接函数的阶数进行探讨并选取恰当阶数的跨接函数,可以用最少的可调参数实现对近临界区和远离临界点区域热力学性质的高精度描述.而文献中对这一重要问题尚无探讨.

本文基于采用显式跨接函数的Kiselev跨接方法建

立跨接VTSRK状态方程,探究跨接函数的阶数对跨接VTSRK状态方程热力学性质计算精度的影响.为聚焦于临界现象与经典模型的差异这一问题,避免与极性、缔合等较为复杂的作用在远离临界点区域影响的耦合,以甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、正戊烷、正己烷、二氧化碳7种非极性流体为例,对跨接VTSRK状态方程的跨接函数进行研究.首先介绍跨接和经典VTSRK状态方程以及参数优化的方法,进一步地展示热力学性质的计算结果、各阶跨接函数的收敛行为及其对热力学性质计算精度的影响、跨接状态方程对决定临界点渐近规律的临界指数的再现,并对跨接状态方程的建立中跨接函数阶数的选取提出建议.

1 理论模型

1.1 跨接Helmholtz自由能

Kiselev跨接方法^[23]将Helmholtz自由能分为背景部分和临界部分,对无量纲温度和无量纲比容进行坐标变换,在临界点施加由重整化群理论决定的临界指数值,从而使得状态方程能够正确地再现临界点热力学性质的渐近规律.

$$\frac{a}{RT} = \phi(\tau, \delta) = \phi^{\text{bg}}(\tau, \delta) + \phi^{\text{cr}}(\tau, \delta). \quad (1)$$

式中, a 是比Helmholtz自由能, R 是通用气体常数, T 是温度, ϕ 是无量纲Helmholtz自由能, $\tau=T_c/T$ 是无量纲温度, $\delta=v_c/v$ 是无量纲比容, v 是比容,上角标bg表示背景部分,上角标cr表示临界部分,下角标c表示临界性质.无量纲Helmholtz自由能 ϕ 的背景部分和临界部分分别是

$$\begin{aligned} \phi^{\text{bg}}(\tau, \delta) = & \phi^{\text{r}}(\tau, 1) - \bar{p}^{\text{cl}}(\tau, 1) \left(\frac{v}{v_{0c}} - 1 \right) \\ & + \phi^{\text{o}}(\tau, \delta) - \ln \delta, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \phi^{\text{cr}}(\tau, \delta) = & \phi^{\text{r}}(\bar{\tau}, \bar{\delta}) - \phi^{\text{r}}(\bar{\tau}, 1) + \ln(\bar{\delta}) \\ & + \bar{p}^{\text{cl}}(\bar{\tau}, 1) \left(\frac{1}{\bar{\delta}} - 1 \right) - K(\tau, \delta). \end{aligned} \quad (3)$$

式中, $\bar{\tau}$ 是经跨接变换的无量纲温度, $\bar{\delta}$ 是经跨接变换的无量纲比容,上角标r表示剩余性质,上角标o表示理想气体性质; $\bar{p}^{\text{cl}}$ 是由经典状态方程求得的 v_{0c} 下的无量纲压力, v_{0c} 是经典状态方程对应的临界比容(对于VTSRK状态方程, $v_{0c}=RT_c/(3p_c)-c$, p 是压力, c 是比容平移量);自变量中的1表示 δ 取定值1; K 是内核项,描述临界点比

定容热容和声速的奇异性(本文的参数优化中未引入比定容热容和声速的参考数据,因此 K 取0)。

考虑到立方型状态方程等经典模型对应的临界密度并非流体的真实临界密度,经跨越变换的无量纲温度 τ 和无量纲比容 δ 如下给出:

$$\frac{1}{\tau} - 1 = \left(\frac{1}{\delta} - 1 \right) Y^{-\frac{\alpha}{2\Delta_1}}, \quad (4)$$

$$\frac{1}{\delta} - 1 = \left(\frac{1}{\delta} - 1 \right) Y^{\frac{\gamma-2\beta}{4\Delta_1}} + \frac{1}{\delta} \Delta v_c Y^{\frac{2-\alpha}{2\Delta_1}}. \quad (5)$$

式中, $\Delta v_c = (v_c - v_{0c})/v_{0c}$, $\alpha=0.110$, $\gamma=1.239$, $\beta=0.326$ 是临界指数, $\Delta_1=0.51$ 是Wegner第一渐近修正指数^[38]. 跨越函数 Y 是

$$Y(q) = \left(\frac{\sum_{i=1}^{N_q} q^i}{1 + \sum_{i=1}^{N_q} q^i} \right)^{2\Delta_1}, \quad (6)$$

其中

$$q = \sqrt{\frac{9 + \sqrt{9^2 + 12 \left(\frac{1}{\tau} - 1 \right)^2}}{6Gi}}, \quad (7)$$

$$\vartheta = 4 \left[\frac{b_q \sqrt{(\delta)^2}}{m_0} \right]^{\frac{1}{\beta}} + 2 \left(\frac{1}{\tau} - 1 \right), \quad (8)$$

$$\delta = \left(\frac{1}{\delta} - 1 \right) \left\{ 1 + v_1 \exp \left[-v_2 \left(\frac{1}{\delta} - 1 \right) \right] \right\} + d_1 \left(\frac{1}{\tau} - 1 \right). \quad (9)$$

式中, q , ϑ 和 δ 是中间变量; N_q 是跨越函数的阶数(本文将文献中常取的 $N_q=2$ 下的式(6)称为2阶跨越函数,将 $N_q=3$ 下的式(6)称为3阶跨越函数,依次类推);式(7)是Kiselev和Ely^[32]提出的跨越函数参数的显式模型; $b_q = \sqrt{(1-2\beta/\gamma)/(1-2\beta)}$; 为减少可调参数的数目, $m_0=1$, $v_1=0.001$, $v_2=10$, $d_1=0$, 取许心皓等人^[28,39]建议的值; Gi 是可调参数,称为Ginsburg数。

由式(1)~(3)可导出所有热力学性质。压力、逸度、等温压缩系数的表达式如下:

$$p = \frac{RT\delta^2}{v_c} \phi_\delta^{\text{cr}}(\tau, \delta) + \frac{RT}{v_{0c}} \bar{p}^{\text{cl}}(\tau, 1), \quad (10)$$

$$\ln \frac{f}{p} = \phi^{\text{bg}} + \phi^{\text{cr}} - \phi^0 + \left(\frac{pv}{RT} - 1 \right), \quad (11)$$

$$K_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{v}{RT(\delta^2 \phi_{\delta\delta}^{\text{cr}} + 2\delta \phi_\delta^{\text{cr}})}. \quad (12)$$

式中, f 是逸度, K_T 是等温压缩系数, ρ 是密度, 下角标 δ 表示在固定 τ 的条件下对 δ 求偏导数。

1.2 经典VTSRK状态方程

基于跨越状态方程的相平衡和密度计算需由经典状态方程求得无量纲剩余Helmholtz自由能和压力。本文采用的经典状态方程是VTSRK状态方程:

$$p = \frac{RT}{v+c-b} - \frac{a_c \alpha_T}{(v+c)(v+c+b)}, \quad (13)$$

其中

$$a_c = \frac{1}{9(\sqrt{2}-1)} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad (14)$$

$$b = \frac{\sqrt{2}-1}{3} \frac{RT_c}{p_c}. \quad (15)$$

式中, a_c 是能量参数在临界点的取值, b 是体积参数, α_T 是无量纲的能量参数, 通常称为 α 函数。

α 函数由Soave模型^[7]和其符合热力学一致性条件的通用化超临界外推函数^[14]获得:

$$\alpha_T = \begin{cases} [1 + m(1 - \tau^{-1/2})]^2, & \tau \geq 1. \\ \exp \left[a_1(\tau^{-1} - 1) + a_2(\tau^{-1/2} - 1)^2 \right. \\ \quad \left. + a_3(\tau^{-1/3} - 1)^3 \right], & \tau < 1. \end{cases} \quad (16)$$

式中, $m=0.48+1.574\omega-0.176\omega^2$ 是通用化参数, ω 是偏心因子, $a_1=-m$, $a_2=m-m^2$, $a_3=-9m^3/4$ 。

SRK状态方程在高密度区的精度较低。常数的比容平移可以显著地改善其在高密度区的表现^[9-11]。比容平移量 c 由Lin等人^[13]提出的通用化关联式获得:

$$c = \left(\frac{1}{3} - Z_c \right) \frac{RT_c}{p_c} \left\{ \beta_{\text{VT}} + (1 - \beta_{\text{VT}}) \exp \left[\gamma_{\text{VT}} \left(1 - \frac{T_0}{T_c} \right) \right] \right\}. \quad (17)$$

式中, T_0 取 $0.7T_c$ (二氧化碳的三相点温度高于 $0.7T_c$, 因此 T_0 取三相点温度), Z 是压缩因子, $\beta_{\text{VT}} = -3.7303 \exp$

$$\left[-60.2833 \left(\frac{1}{3} - Z_c \right) \right] + 0.2334 \text{ 和 } \gamma_{\text{VT}} = -3.4620 \exp \left[16.0813$$

$\left(\frac{1}{3} - Z_c \right) - 4.0957$ 是通用化的参数^[13]。如式(13)~(17)所

示的VTSRK状态方程所有参数均为通用化模型, 在远离临界点区域具有较好的精度, 而近临界区的修正由如1.1节所述的跨接方法提供.

由式(13)可导出式(2)和(3)的计算所需的无量纲剩余Helmholtz自由能和经典压力的表达式:

$$\phi^r(\tau, \delta) = -\ln\left(1 + \frac{c-b}{v_{0c}}\delta\right) - \frac{a_c \tau \alpha_T}{bRT_c} \ln\left[\frac{v_{0c} + (c+b)\delta}{v_{0c} + c\delta}\right] \quad (18)$$

$$\bar{p}^{cl}(\tau, 1) = \frac{p^{cl}(\tau, 1)v_{0c}}{RT} = \frac{v_{0c}}{v_{0c} + c - b} - \frac{a_c \tau \alpha_T}{RT_c} \frac{v_{0c}}{(v_{0c} + c)(v_{0c} + c + b)} \quad (19)$$

1.3 Ginsburg数的确定

1.1节所述的跨接方法仅引入1个可调参数 Gi . 为比较各阶模型, 本文没有采用许心皓等人^[28,39]对于2阶模型提出的 G 通用化关联式, 而是由 $T_b \sim T_c$ 范围内的饱和蒸气压(p_{sat})、饱和液相密度(ρ')和饱和气相密度(ρ'')的

参考数据^[19,40~44]拟合获得 Gi (考虑到极接近临界点时饱和线上密度对温度的导数过大, 为避免该区域内数据点对拟合结果有过大的影响, 实际采用的最高温度是 (T_c-1) K). 1.2节所述的经典状态方程中所有的参数均采用对临界性质和偏心因子的通用化关联式, 不引入可调参数. 为探究跨接函数的阶数对热力学性质计算精度的影响, 本文对甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、正戊烷、正己烷和二氧化碳采用跨接VTSRK状态方程(2~8阶跨接函数)进行计算, 并将结果与参考数据进行比较, 同时展示了SRK和VTSRK状态方程的计算结果. 表1给出了流体的临界性质、偏心因子和参考数据. 表2给出了拟合获得的采用2~8阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程的参数 Gi .

2 结果与讨论

2.1 热力学性质的计算

表3展示了跨接VTSRK(2~8阶跨接函数), SRK和VTSRK状态方程计算 p_{sat} , ρ' 和 ρ'' 对参考数据的平均偏

表1 流体的临界性质、偏心因子和参考数据

Table 1 Critical properties, acentric factor, and reference data of the investigated fluids

	T_c (K)	p_c (MPa)	ρ_c (kmol m ⁻³)	ω	参考数据
甲烷	190.56	4.5992	10.139	0.01142	[40]
乙烷	305.32	4.8722	6.8569	0.09950	[41]
丙烷	369.89	4.2512	5.0000	0.1521	[42]
正丁烷	425.13	3.7960	3.9228	0.2010	[43]
正戊烷	469.70	3.3675	3.2100	0.2510	[44]
正己烷	507.82	3.0441	2.7060	0.3000	[44]
二氧化碳	304.13	7.3773	10.625	0.2239	[19]

表2 采用2~8阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程的参数 Gi

Table 2 Parameter Gi of the crossover VTSRK equations of state using 2nd to 8th order crossover function

$10^2 Gi$	2阶	3阶	4阶	5阶	6阶	7阶	8阶
甲烷	2.6180	6.1072	10.456	10.735	10.580	8.3111	8.2497
乙烷	2.4789	7.5921	10.858	8.1321	5.9610	5.8444	5.6695
丙烷	2.5820	7.1994	7.9004	7.1759	5.4414	3.8978	3.8043
正丁烷	2.8266	7.7036	6.8108	5.0777	3.6638	3.6179	3.5872
正戊烷	2.7903	6.3900	2.7494	3.2617	3.2391	2.7453	2.7509
正己烷	3.3134	4.3721	3.0480	3.0772	3.0968	2.6434	2.8064
二氧化碳	2.7639	7.6567	5.5509	5.2728	4.0269	2.9543	3.9032

表 3 跨接VTSRK(2~8阶跨接函数), SRK和VTSRK状态方程计算 p_{sat} , ρ' 和 ρ'' 对参考数据的平均偏差

Table 3 AARDs of p_{sat} , ρ' , and ρ'' calculated with the crossover VTSRK equations of state using 2nd to 8th order crossover functions, and the SRK and VTSRK equations of state from the reference data

	跨接VTSRK							SRK	VTSRK
	2阶	3阶	4阶	5阶	6阶	7阶	8阶		
p_{sat}									
甲烷	1.0	0.93	0.84	0.90	0.96	0.99	1.0	1.1	1.1
乙烷	0.82	0.76	0.70	0.74	0.78	0.90	0.92	0.93	0.93
丙烷	0.75	0.62	0.64	0.60	0.76	0.79	0.79	0.78	0.78
正丁烷	0.88	0.80	0.73	0.92	0.97	0.94	0.97	1.0	1.0
正戊烷	0.76	0.73	0.84	0.96	0.95	2.0	2.1	0.93	0.93
正己烷	0.76	0.79	0.96	1.1	1.0	2.1	2.1	1.1	1.1
二氧化碳	0.48	0.41	0.43	0.48	0.56	0.56	0.57	0.53	0.53
平均	0.78	0.72	0.73	0.81	0.85	1.2	1.2	0.91	0.91
ρ'									
甲烷	2.3	1.4	0.84	0.86	1.2	2.1	2.3	6.1	5.2
乙烷	2.4	1.4	0.80	1.8	2.8	3.1	3.3	8.9	5.5
丙烷	2.4	1.4	1.5	2.2	3.2	3.9	4.0	10	5.8
正丁烷	2.4	1.4	2.1	3.3	4.1	4.3	4.4	12	6.1
正戊烷	2.4	1.6	4.2	4.3	4.6	5.3	5.4	14	6.6
正己烷	2.2	2.5	4.2	4.6	4.8	5.5	5.5	15	6.8
二氧化碳	1.9	0.84	3.0	3.9	4.8	5.5	5.2	13	7.3
平均	2.3	1.5	2.4	3.0	3.6	4.2	4.3	11	6.2
ρ''									
甲烷	1.3	1.1	1.0	1.1	0.93	1.1	1.1	1.4	1.5
乙烷	1.1	0.91	0.78	0.67	0.82	0.92	1.1	1.2	1.2
丙烷	0.98	0.80	0.65	0.59	0.76	1.0	0.95	1.0	1.1
正丁烷	1.1	0.91	0.75	0.88	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2
正戊烷	1.0	0.78	0.95	1.0	1.1	3.2	3.3	1.1	1.1
正己烷	1.3	0.99	0.99	1.0	1.1	3.1	3.1	1.4	1.2
二氧化碳	1.4	1.4	0.87	0.87	0.80	0.88	0.86	1.6	1.2
平均	1.2	0.98	0.86	0.87	0.94	1.6	1.7	1.3	1.2

差(average absolute relative deviation, AARD). 采用各阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程均呈现出比SRK和VTSRK状态方程更高的精度. 对于甲烷和乙烷, 采用4阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程计算精度最高, 采用3阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程计算精度次之; 对于其余流体, 采用3阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程计算精度最高(对于己烷, 采用2阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程精度与其接近).

图1展示了跨接VTSRK(3阶跨接函数), SRK和VTSRK状态方程计算的二氧化碳在 p - ρ 图上的饱和线以及 $0.8T_c$, $0.9T_c$ 和 $1.1T_c$ 下的等温线. 跨接VTSRK状态

方程在广阔的温度、密度区域内(包括近临界区)可准确地再现参考数据. SRK状态方程在高密度区精度很低. VTSRK状态方程在低温、高密度区精度比SRK状态方程略高, 但是在饱和线上对参考数据的偏差随温度的升高而显著增大. 在超临界区, SRK和VTSRK状态方程不能再现 p - ρ 等温线在特定压力下所呈现的曲率, 因而在高压下对参考数据的偏差较跨接VTSRK状态方程大很多.

2.2 跨接函数的收敛行为

图2展示了二氧化碳跨接VTSRK状态方程的2~8阶

图1 跨接VTSRK(3阶跨接函数), SRK和VTSRK状态方程计算的二氧化碳在 p - ρ 图上的饱和线以及 $0.8T_c$, $0.9T_c$ 和 $1.1T_c$ 下的等温线

Figure 1 Saturation curve and $0.8T_c$, $0.9T_c$, and $1.1T_c$ isotherms of carbon dioxide on the p - ρ diagram calculated with the crossover VTSRK (using the 3rd order crossover function), SRK, and VTSRK equations of state

跨接函数随温度、密度以及随参数 q 的变化行为. 在趋近于临界点时, 参数 q 趋于1, 各阶跨接函数轨迹线由式(7)~(9)的函数形式(q 随温度、密度的变化行为)主导, 呈现相同的规律, 因而接近于重合. 如图2(a)所示, 大体上阶数更高的跨接函数更快地收敛到1(例如, 7阶和8阶跨接函数收敛很快), 而阶数较低的跨接函数在离临界点较远的状态下仍未收敛(例如2阶、3阶、4阶跨接函数), 这是因为式(6)跨接函数随参数 q 的变化趋势)大体上主导了函数在远离临界点时收敛的快慢. 但是, 阶数接近的跨接函数也会呈现高阶函数比低阶函数收敛更慢的情形(例如3阶跨接函数比2阶跨接函数收敛更慢), 这是因为收敛的快慢是拟合获得的Ginzburg数 Gi 和预先设定的跨接函数阶数 N_q 共同作用的结果. 简言之, 跨接方法是由临界点的重整化群理论向经典状态方程的半理论过渡, 而跨接函数的阶数对应于描述临界奇异性的重整化群理论的影响在远离临界点时的衰减速度, 即重整化群理论作用的大小和起作用区域的大小. 跨接函数的影响对于经典状态方程计算偏差较大的性质较为显著. 由表3可见, 在考查的3种热力学性质中, 以饱和液相密度的计算精度对跨接函数的阶数最为敏感. 这是因为本文所研究的跨接VTSRK状态方程计算饱和和液相密度的偏差在低温和高压下较小, 但在饱和线上随着温度的升高显著地增大. 立方型状态方程的函数形式决定了其无法兼顾饱和状态和高压状态、低温状态和高温状态, 而跨接函数在经典模型具有缺陷的区

图2 二氧化碳跨接VTSRK状态方程的2~8阶跨接函数. (a) 随温度、密度的变化; (b) 随参数 q 的变化

Figure 2 The 2nd to 8th order crossover functions of the crossover VTSRK equations of state for carbon dioxide as a function of temperature and density (a) and parameter q (b)

域发挥作用. 图3展示了对于2~8阶跨接函数, 7种流体饱和和液相密度的平均偏差. 将跨接方法应用于VTSRK状态方程的计算, 3阶跨接函数对于本文研究的7种流体均对应着较好的精度(最优或次优). 这一最优阶数取决于所采用的经典状态方程和所研究的流体的特性. 立方型状态方程在距临界点较远的状态下往往仍有较大偏差, 因而阶数较小、影响区域较大的跨接函数较为合适. 而将跨接方法应用于在一定程度上计入了近临界区流体热力学性质特征的状态方程(例如多参数状态方程)时, 应当选取更高阶的跨接函数^[20]. 文献[32~34]中对跨接函数阶数的选取具有主观性和随意性(通常选取2阶或5阶). 本文的研究表明, 选取恰当的跨接函数阶数, 跨接状态方程在仅保留1个可调参数的情况下即可获得令人满意的热力学性质计算精度. 因此,

图3 (网络版彩色)采用2~8阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程计算饱和和液相密度的平均偏差

Figure 3 (Color online) AARDs of the saturated liquid density calculated with the crossover VTSRK equations of state using 2nd to 8th order crossover functions

跨接状态方程的研究应当将跨接函数阶数的比较作为标准流程,选取适合经典状态方程和流体特性的跨接函数阶数,从而以最少的可调参数实现对近临界区和远离临界点区域热力学性质的高精度描述。

2.3 临界指数

经典状态方程不能正确地再现临界指数值。Kiselev^[23]的跨接方法与Chen等人^[45]的跨接方法在临界点具有相同的渐近行为,而Chen等人给出了其跨接方法计算热力学性质的级数展开,证明了其方法可以再现正确的临界指数值。因此,原则上本文基于Kiselev跨接方法建立的跨接VTSRK状态方程可以严格地再现临界指数。本节以二氧化碳为例,通过用跨接VTSRK和SRK状态方程生成的数据分别拟合临界指数,验证状态方程在临界点的实际表现。2.1节涉及的VTSRK和SRK状态方程仅有常数的平移量差别,因而具有相同的临界指数。图4展示了 T - ρ 图上用于确定临界指数的轨迹线。

图4 T - ρ 图上用于确定临界指数的轨迹线

Figure 4 Paths for the determination of the critical exponents on the T - ρ diagram

表4展示了跨接VTSRK和SRK状态方程计算的临界指数及其对理论值的偏差。跨接VTSRK状态方程采用了如2.1节所述对于二氧化碳精度最高的3阶跨接函数。表中, $\kappa = T_c/T - 1$, $\varphi = v_c/v - 1$ 。应当注意的是, 2.1节限于篇幅无法给出Ginsburg数 Gi 更多的有效数字位数。将 Gi 的有效数字保留至5位对除极接近临界点区域的热力学性质计算无明显影响,但无法应用于临界指数的拟合所需的极接近临界点的区域(例如, $\kappa < 10^{-7}$)的数据点生成。因此,此处计算中 Gi 取对应于双精度的有效数字位数(0.076567268408203)。为验证状态方程实际计算的临界指数值,拟合所用数据在尽可能接近临界点的区域内生成,但由于实际计算中有效数字位数的限制,接近临界点的极限是截断误差对计算结果有显著影响的区域。由SRK状态方程拟合获得的临界指数与平均场理论一致($\beta=0.5$, $\gamma=1$, $\delta=3$ ^[46]),而与由重整化群理论决定的理论值(也是流体的真实表现)有很大的偏差。较之SRK状态方程,跨接VTSRK状态方程对理论值的偏差显著地更小。跨接VTSRK状态方程计算临界指数对理论值的微小偏差来源于:计算机的精度限制;数据拟合

表4 跨接和经典状态方程计算的临界指数及其对理论值的偏差

Table 4 Critical exponents determined by the crossover and classical equations of state, and their deviations from the theoretical values

临界指数	数据范围	跨接状态方程		原状态方程	
		拟合值	偏差(%)	拟合值	偏差(%)
β	$ \kappa < 10^{-7}$	0.32586	-0.043	0.50026	60
γ	$ \kappa < 10^{-7}$	1.2385	-0.040	0.99868	-19
δ	$ \varphi < 0.005^a)$	4.8010	0.021	3.0001	-38

a) 在 $|\varphi| < 0.005$ 范围内, $|p - p_c|/p_c < 10^{-10}$

需分布在一定范围的数据点, 因此无法将所有用于拟合的数据点严格地取在临界点; 数据拟合过程引入的误差. 综上所述, 本文跨接VTSRK状态方程可严格地再现约束临界点正确的渐近奇异性的临界指数.

3 结论

本文基于Kiselev跨接方法建立了跨接VTSRK状态方程, 探究了跨接函数的阶数对计算甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、正戊烷、正己烷、二氧化碳7种非极性流体的饱和蒸气压和饱和气液相密度精度的影响, 并探讨了跨接函数远离临界点时恢复为经典模型的收敛行为和趋近于临界点时的渐近行为. 主要结论如下:

(1) 对于所研究的7种流体, 采用3阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程精度均为最优或次优. 对于甲烷和乙烷, 采用4阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程精度最高, 采用3阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程精度次之; 而对于丙烷、正丁烷、正戊烷、正己烷、二氧化碳, 采用3阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程精度最高. 采用各阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程均呈

现比SRK和VTSRK状态方程更高的精度.

(2) 对于所研究的7种流体, 采用3阶跨接函数的跨接VTSRK状态方程计算饱和蒸气压对参考数据的平均偏差是0.72%, 计算饱和液相密度的平均偏差是1.5%, 计算饱和气相密度的平均偏差是0.98%.

(3) 跨接函数阶数的选取应当综合考虑流体和经典状态方程的特性. 特别是对于饱和液相密度, 采用过高的跨接函数阶数(远离临界点时过快的收敛速度)的跨接VTSRK状态方程精度较低. 本文模型选取恰当的跨接函数阶数, 在仅保留1个可调参数的情况下即获得了令人满意的热力学性质计算精度. 因此, 跨接状态方程的研究应当将跨接函数阶数的比较作为标准流程, 选取适合经典状态方程和流体特性的跨接函数阶数, 从而在减少模型中可调参数数目的同时实现高精度的热力学性质描述.

(4) 跨接VTSRK状态方程可准确地再现由重整化群理论决定的临界指数值(真实值); 而经典的SRK状态方程计算的临界指数值呈平均场值, 与真实值有很大的偏差.

参考文献

- Andrews T. On the continuity of the gaseous and liquid states of matter. *Philos Trans R Soc London*, 1869, 159: 575–590
- Yu L, Hao B L, Chen X S. The Marginal Miracle: Phase Transitions and Critical Phenomena (in Chinese). 2nd ed. Beijing: Science Press, 2016. 28–181 [于禄, 郝柏林, 陈晓松. 边缘奇迹: 相变和临界现象. 第2版. 北京: 科学出版社, 2016. 28–181]
- Fisher M E. Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics. *Rev Mod Phys*, 1998, 70: 653–681
- Sengers J V, Sengers J M H L. Thermodynamic behavior of fluids near the critical point. *Annu Rev Phys Chem*, 1986, 37: 189–222
- Simeoni G G, Bryk T, Gorelli F A, et al. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids. *Nat Phys*, 2010, 6: 503–507
- Beckman E J. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing. *J Supercrit Fluids*, 2004, 28: 121–191
- Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem Eng Sci*, 1972, 27: 1197–1203
- Peng D Y, Robinson D B. A new two-constant equation of state. *Ind Eng Chem Fund*, 1976, 15: 59–64
- Martin J J. Equations of state—Applied thermodynamics symposium. *Ind Eng Chem*, 1967, 59: 34–52
- Péneloux A, Rauzy E, Fréze R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilib*, 1982, 8: 7–23
- Jhaveri B S, Youngren G K. Three-parameter modification of the Peng-Robinson equation of state to improve volumetric predictions. *SPE Reservoir Eng*, 1988, 3: 1033–1040
- Lin H, Duan Y Y. Empirical correction to the Peng-Robinson equation of state for the saturated region. *Fluid Phase Equilib*, 2005, 233: 194–203
- Lin H, Duan Y Y, Zhang T, et al. Volumetric property improvement for the Soave-Redlich-Kwong equation of state. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 1829–1839
- Yang F F, Liu Q, Duan Y Y, et al. On the temperature dependence of the α function in the cubic equation of state. *Chem Eng Sci*, 2018, 192: 565–575
- Chapman W G, Gubbins K E, Jackson G, et al. New reference equation of state for associating liquids. *Ind Eng Chem Res*, 1990, 29: 1709–1721
- Gil-Villegas A, Galindo A, Whitehead P J, et al. Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. *J Chem Phys*, 1997, 106: 4168–4186
- Kontogeorgis G M, Voutsas E C, Yakoumis I V, et al. An equation of state for associating fluids. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35: 4310–4318
- Wagner W, Pruß A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J Phys Chem Ref Data*, 2002, 31: 387–535

- 19 Span R, Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J Phys Chem Ref Data*, 1996, 25: 1509–1596
- 20 Yang F F, Liu Q, Duan Y Y, et al. Crossover multiparameter equation of state: General procedure and demonstration with carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib*, 2019, 494: 161–171
- 21 Wilson K G. Renormalization group and critical phenomena. I. Renormalization group and the Kadanoff scaling picture. *Phys Rev B*, 1971, 4: 3174–3183
- 22 Wilson K G. Renormalization group and critical phenomena. II. Phase-space cell analysis of critical behavior. *Phys Rev B*, 1971, 4: 3184–3205
- 23 Kiselev S B. Cubic crossover equation of state. *Fluid Phase Equilib*, 1998, 147: 7–23
- 24 Landau L D, Lifshitz E M, Shu R G, Shu C, trans. *Course of Theoretical Physics: Statistical Physics I* (in Chinese). 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2011. 390–393 [Landau L D, Lifshitz E M. 束仁贵, 束莼, 译. 理论物理学教程: 统计物理学I. 第五版. 北京: 高等教育出版社, 2011. 390–393]
- 25 Shen A J, Duan Y Y, Yang Z. pVT properties of alkanes using crossover VTSRK equation of state (in Chinese). *Acta Phys-Chim Sin*, 2014, 30: 14261431 [申爱景, 段远源, 杨震. 跨接VTSRK状态方程计算烃类的 pVT 性质. 物理化学学报, 2014, 30: 1426–1431]
- 26 Shen A J, Liu Q, Duan Y Y, et al. Crossover equation of state for selected hydrocarbons (C4–C7). *Chin J Chem Eng*, 2014, 22: 1291–1297
- 27 Shen A J, Liu Q, Duan Y Y, et al. Crossover VTSRK equation of state for selected alkane + alkane and CO₂ + alkane binary mixtures. *Fluid Phase Equilib*, 2016, 408: 180–189
- 28 Xu X H, Duan Y Y, Yang Z. Crossover volume translation Soave-Redlich-Kwong equation of state for fluids. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 6580–6585
- 29 Shen A J, Duan Y Y, Yang Z. Influence of crossover models on calculation of thermodynamic properties in critical region (in Chinese). *J Therm Sci Technol*, 2015, 14: 7–13 [申爱景, 段远源, 杨震. 不同跨接模型对临界区域热力性质计算的影响. 热科学与技术, 2015, 14: 7–13]
- 30 McCabe C, Kiselev S B. A crossover SAFT-VR equation of state for pure fluids: Preliminary results for light hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib*, 2004, 219: 3–9
- 31 Sun L, Kiselev S B, Ely J F. Multiparameter crossover equation of state: Generalized algorithm and application to carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib*, 2005, 233: 204–219
- 32 Kiselev S B, Ely J F. A new analytical formulation for the generalized corresponding states model for thermodynamic and surface properties in pure fluids. *Chem Eng Sci*, 2006, 61: 5107–5113
- 33 Dicko M, Coquelet C. Application of a new crossover treatment to a generalized cubic equation of state. *Fluid Phase Equilib*, 2011, 302: 241–248
- 34 Kiselev S B, Kostyukova I G, Povodyrev A A. Universal crossover behavior of fluids and fluid mixtures in the critical region. *Int J Thermophys*, 1991, 12: 877–895
- 35 Kudelkova L, Lovland J, Vonka P. Crossover EOS versus classical EOS for pure fluids. *Fluid Phase Equilib*, 2004, 218: 103–112
- 36 Feyzi F, Seydi M, Alavi F. Crossover Peng-Robinson equation of state with introduction of a new expression for the crossover function. *Fluid Phase Equilib*, 2010, 293: 251–260
- 37 Lee Y, Shin M S, Kim H. A new crossover sine model based on trigonometric model and its application to the crossover lattice equation of state. *J Chem Phys*, 2008, 129: 234503
- 38 Sengers J V, Shanks J G. Experimental critical-exponent values for fluids. *J Stat Phys*, 2009, 137: 857–877
- 39 Xu X H. Study on equations of state for thermodynamic properties of fluids across critical region (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Tsinghua University, 2012 [许心皓. 跨临界区流体热力学性质的状态方程研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2012]
- 40 Setzmann U, Wagner W. A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 100 MPa. *J Phys Chem Ref Data*, 1991, 20: 1061–1155
- 41 Bucker D, Wagner W. A reference equation of state for the thermodynamic properties of ethane for temperatures from the melting line to 675 K and pressures up to 900 MPa. *J Phys Chem Ref Data*, 2006, 35: 205–266
- 42 Lemmon E W, McLinden M O, Wagner W. Thermodynamic properties of propane. III. A reference equation of state for temperatures from the melting line to 650 K and pressures up to 1000 MPa. *J Chem Eng Data*, 2009, 54: 3141–3180
- 43 Bucker D, Wagner W. Reference equations of state for the thermodynamic properties of fluid phase *n*-butane and isobutane. *J Phys Chem Ref Data*, 2006, 35: 929–1019
- 44 Lemmon E W, Bell I H, Huber M L, et al. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP). Version 10. Gaithersburg (MD): National Institute of Standards and Technology, 2018
- 45 Chen Z Y, Albright P C, Sengers J V. Crossover from singular critical to regular classical thermodynamic behavior of fluids. *Phys Rev A*, 1990, 41: 3161–3177
- 46 Levelt Sengers J M H. Mean-field theories, their weaknesses and strength. *Fluid Phase Equilib*, 1999, 158-160: 3–17

Summary for “跨接比容平移立方型状态方程及其高阶跨接函数”

Crossover volume translation cubic equation of state and its high-order crossover functions

Fufang Yang¹, Qiang Liu², Yuanyuan Duan^{1*} & Zhen Yang¹

¹ Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Beijing Key Laboratory for CO₂ Utilization and Reduction Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

² State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, College of Mechanical and Transportation Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

* Corresponding author, E-mail: yyduan@tsinghua.edu.cn

The critical point of a pure fluid is the end point of the vapor-liquid coexistence curve, at which both the temperature and the pressure are highest. At the critical point, the vapor and liquid phases become indistinguishable; thermodynamic properties present asymptotic singularity and scaling laws, that is, they strictly diverge according to the asymptotic exponential behavior. The equation of state (EoS) is a powerful tool for modelling fluid thermodynamic properties in various aspects of engineering. Classical EoSs, such as the cubic EoSs, can accurately represent thermodynamic properties in wide ranges of temperature and density, but fail to reproduce the critical behavior. The renormalization group theory provides an exact description of the critical behavior but is not applicable except for in the vicinity of the critical point. The crossover method connects the renormalization group theory at the critical point with the classical thermodynamic property models that are applicable far away from the critical point in a semi-theoretical manner. This work presents a crossover volume translation (VT) Soave-Redlich-Kwong (SRK) EoS based on the Kiselev crossover method and features a systematic investigation of the effect of the order of the crossover function on the performance of thermodynamic property modelling. The procedure is demonstrated on 7 typical nonpolar fluids (methane, ethane, propane, *n*-butane, *n*-pentane, *n*-hexane, and carbon dioxide). The crossover function dictates the convergence behavior of the crossover EoS when the system is restored from critical singularity to classical rules. The vapor pressure, saturated liquid density, and saturated vapor density are calculated with the crossover VTSRK EoSs using 2nd to 8th order crossover functions, and the results are compared with the reference data. The effect of the order of the crossover functions on the accuracy of thermodynamic property calculations and on the convergence behavior of the crossover EoSs from critical singularity to classical behavior as the system departs from the critical point are investigated. This work finds that in general, the crossover VTSRK EoS using the 3rd order crossover function presents the best accuracy among the crossover VTSRK EoSs. Regardless of the order of the crossover function, the crossover VTSRK EoS is more accurate than the SRK and VTSRK EoSs. Because of the characteristics of the fluids and the classical EoSs, the crossover EoSs that use overly high-order crossover functions present lower accuracy than those that use crossover functions of appropriate orders, especially for the saturated liquid density. This work proposes that, to achieve high accuracy both within and beyond the near-critical region with the smallest number of adjustable parameters, future work on the crossover EoSs should investigate and determine the order of the crossover function according to the characteristics of both the fluids and the classical EoSs. With only 1 adjustable parameter, the present model accurately represents thermodynamic properties both within and beyond the near-critical region. Average absolute relative deviation between the results calculated by the crossover VTSRK EoS using the 3rd order crossover function and the reference data is 0.72% for the vapor pressure, 1.5% for the saturated liquid density, and 0.98% for the saturated vapor density. Furthermore, the crossover VTSRK EoS correctly reproduces the theoretical critical exponents that are determined by the renormalization group theory. In contrast, the classical SRK EoS presents values determined by the mean-field theory, which deviate largely from the correct critical exponent values.

critical phenomena, equation of state, crossover method, thermodynamic property, asymptotic singularity

doi: [10.1360/TB-2019-0159](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0159)