



PVT AND PHASE BEHAVIOUR OF
PETROLEUM RESERVOIR FLUIDS

Ali Danesh [英]

油藏流体的PVT 与相态

沈平平 韩冬 译

油藏流体的 PVT 与相态

Ali Danesh [英]

沈平平 韩冬译

石油工业出版社

内 容 提 要

本书详细地介绍了油藏工程中流体相态的性质、及其可靠的预测方法。同时利用实验方法,结合实际对 PVT 及相态数据的应用以实例做了解析,较深入地总结了油藏工程中的流体性质、基础理论及目前采用的成功的方法。

本书适用于从事油田开发的技术人员及有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

油藏流体的 PVT 与相态 / 沈平平, 韩冬译 .

北京 : 石油工业出版社 , 2000.11

书名原文 : PVT And Phase Behaviour of Petroleum
Reservoir Fluids Elsevier 1998

ISBN 7-5021-3165-5

I . 油…

II . ①沈…②韩…

III . ①油藏 - 流体相 - 研究

②油藏 - 流体 - 油层压力 - 研究

③油藏 - 流体 - 体积 - 研究

④油藏 - 流体 - 温度 - 研究

IV . P618.130.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 75339 号

石油工业出版社出版
(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)
北京施奈德自动化录入排版中心排版
石油工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 19 印张 480 千字 印 1—1200

2000 年 11 月北京第 1 版 2000 年 11 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3165-5/TE·2404

定价 : 39.80 元

前　　言

油藏流体相态和性质的可靠测定和预测是提高产量的关键环节。本书通过对已建立的方法和最新进展的分析,详细地阐述了油藏工程中所需流体的性质、基础及目前采用的方法。

尽管本书重点强调工程问题中 PVT 和相态数据的应用,但同时对实验方法也作了总结,并指出了它们的局限性。这将使读者对这一课题有一个更全面的了解,并对测试和预测结果有一个更实际的评价。

本书是在多年积累的经验及授课基础上编写而成的,主要面向石油、天然气工业的技术人员及石油工程专业的研究生。它覆盖了该领域的方方面面,因此,能够适用不同读者。本书前两章及第三章和第五章的部分段落是基础内容,其余章节则是为专业工程师和研究生编写的。书中用丰富的实例阐明主题,并在每章后附有习题。由于工业生产中仍用图表方法和简单公式来处理问题,因此,本书也保留了这部分内容。然而,随着先进计算设备的普及,本书也将着重介绍工业中已广泛应用的高级综合解法。

D. H Tehrabi 教授审阅了本书的手稿,以他丰富的实际生产经验提出了很有价值的建议,在此,深表谢意。我还要感谢 M. Michelsen 和 C. Whitson 教授,他们为本书也提出了很有帮助的意见。本书的大部分材料源于作者在 Heriot-Watt 大学从事的石油工业资助的研究项目的经验。在此,谨向资助人、我的学生和同事深表谢意。正是他们的奉献,才有今天的结果。我还要向 A. C Todd 教授, F. Goozalpour 先生、D. H Xu 博士、K Movaqhar Nezhad 先生和 Davolonitis 博士深表谢意。我的儿子 Amir 高兴地帮助我准备了本书的插图。

目 录

前言

第一章 相态基础 (1)

 第一节 油藏流体的组成 (1)

 第二节 相态 (2)

 一、纯化合物 (3)

 二、对应状态 (5)

 三、多组分混合物 (10)

 第三节 油藏流体的分类 (14)

 一、干气 (15)

 二、湿气 (16)

 三、凝析气 (16)

 四、挥发油 (17)

 五、黑油 (18)

参考文献 (18)

习题 (19)

第二章 PVT 试验和关系式 (20)

 第一节 流体取样 (20)

 一、油井的调整 (21)

 二、样品采集 (22)

 第二节 PVT 试验 (23)

 一、干气 (24)

 二、湿气 (26)

 三、黑油 (26)

 四、凝析气 (35)

 五、挥发油 (46)

 第三节 经验关系式 (47)

 一、黑油 (48)

 二、天然气 (57)

 三、地层水 (63)

参考文献 (70)

习题 (73)

第三章 相平衡 (80)

 第一节 平衡准则 (80)

 一、化学势 (81)

 二、逸度 (82)

 三、活度 (84)

| | |
|---------------------------|--------------|
| 第二节 平衡比 | (85) |
| 一、Raoult's 定律 | (85) |
| 二、Henry's 定律 | (87) |
| 三、经验关系式 | (89) |
| 四、中等压力下的 K 值 | (92) |
| 参考文献 | (95) |
| 习题 | (96) |
| 第四章 状态方程 | (98) |
| 第一节 维里状态方程及其改进式 | (98) |
| 第二节 立方状态方程 | (100) |
| 一、二参数状态方程 | (104) |
| 二、三参数状态方程 | (110) |
| 三、引力项对温度的依赖性 | (113) |
| 第三节 混合定律 | (115) |
| 一、无规混合定律 | (115) |
| 二、有规混合定律 | (118) |
| 参考文献 | (121) |
| 习题 | (124) |
| 第五章 相平衡计算 | (126) |
| 第一节 气—液平衡计算 | (126) |
| 第二节 稳定性分析 | (136) |
| 第三节 临界点的计算 | (142) |
| 第四节 组成的分级 | (145) |
| 参考文献 | (152) |
| 习题 | (154) |
| 第六章 流体表征 | (156) |
| 第一节 实验方法 | (156) |
| 一、蒸馏 | (156) |
| 二、气相色谱 | (160) |
| 第二节 临界性质 | (166) |
| 一、Lee-Kesler 关系式 | (166) |
| 二、Riazi-Daubert 关系式 | (167) |
| 三、扰动扩展关系式 | (167) |
| 第三节 流体重质馏分的描述 | (170) |
| 一、单碳数函数 | (171) |
| 二、连续描述 | (176) |
| 三、直接应用 | (182) |
| 参考文献 | (186) |
| 习题 | (188) |
| 第七章 注气 | (191) |

| | |
|--------------------------|-------|
| 第一节 混相概念..... | (191) |
| 第二节 实验研究..... | (194) |
| 一、细管实验 | (195) |
| 二、升泡实验装置 | (197) |
| 三、接触实验 | (198) |
| 第三节 混相条件的预测..... | (200) |
| 一、一次接触混相 | (200) |
| 二、汽化气驱 | (201) |
| 三、凝析—汽化气驱 | (203) |
| 参考文献..... | (206) |
| 习题..... | (207) |
| 第八章 界面张力..... | (208) |
| 第一节 测量方法..... | (208) |
| 第二节 界面张力的预测..... | (211) |
| 一、等张比容法 | (211) |
| 二、对应状态关系式(标度定律) | (213) |
| 三、预测方法的比较 | (214) |
| 第三节 水—烃的界面张力..... | (216) |
| 参考文献..... | (218) |
| 习题..... | (220) |
| 第九章 油藏模拟中的应用..... | (222) |
| 第一节 组成..... | (222) |
| 一、组的选择 | (222) |
| 二、组的性质 | (227) |
| 三、组成的恢复 | (229) |
| 第二节 状态方程的比较..... | (232) |
| 一、相组成 | (234) |
| 二、饱和压力 | (236) |
| 三、密度 | (236) |
| 四、气体和液体体积 | (237) |
| 第三节 状态方程的调整..... | (240) |
| 一、流体表征 | (241) |
| 二、状态方程的选择 | (242) |
| 三、实验数据 | (242) |
| 四、回归变量的选择 | (243) |
| 五、参数调整限度 | (245) |
| 六、方法 | (245) |
| 第四节 模型的动态有效性..... | (246) |
| 一、相对渗透率 | (247) |
| 二、粘度预测 | (248) |

| | |
|--------------------|-------|
| 三、运算 | (251) |
| 第五节 油藏流体样品的评价..... | (252) |
| 参考文献..... | (256) |
| 习题..... | (259) |
| 附录..... | (263) |
| 附录 A | (263) |
| 附录 B | (273) |
| 附录 C | (276) |
| 附录 D | (279) |
| 符号说明..... | (292) |

第一章 相态基础

油藏流体主要是由烃类成分组成的。但油气藏中也存在着间隙水。大多数情况下水对烃类的相态和性质影响不大,除非水—烃形成固体结构,即水合物。所以一般情况下油气的相态按不受水相影响来处理。

在油藏及地面条件下,烃类混合物的性质决定于其化学成分、及给定的温度和压力。这些性质影响到石油勘探和开发的各个方面,在油藏开发和管理中应首先给予考虑。

虽然油藏流体可能由几千种化合物组成,但其相态基础可通过考查纯物质和简单多组分混合物的性质来加以说明。虽然所有实际油藏流体的性质基本上遵循同一规律,但为了工业技术的应用方便,我们把油藏流体分为干气、湿气、凝析气、挥发油和黑油。

第一节 油藏流体的组成

关于有机体形成石油的过程有多种假设。一种观点认为,油藏流体的组成决定于当时沉积环境、地质成熟度及从生油层到储油层的运移路线^[1]。气藏气主要由中小烃类分子及少量的氮气、二氧化碳等非烃化合物组成,而油藏油主要由重一些的烃类化合物组成。

进入储层的流体可能是不同时代和不同环境生成的不同组成的油。因此,可以想到在油藏形成的早期,流体的组成在平面及纵向上将有一定的差别。一般认为,油藏流体经过几个地质年代,通过分子扩散和混合,在成熟期已达到平衡。然而大量的证据表明:油藏流体的组成仍存在着很大差别,特别是横向,可能需要几千万年的扩散混合,才能消除组成上的非均一性^[2]。此外,对油藏的液柱来说,温度和压力随深度的增加而升高,这也能产生随深度的分级现象。从生产角度看,这种特性对近临界流体和高浓度沥青原油来说有一定的意义。组成分级和根据热力学概念进行的评价将在第五章第三节讨论。

原油的组成是石油炼制中考虑的重要问题。由美国石油机构资助的大量综合研究项目,已研究了原油构成和石油化合物的鉴别。API—6项目对一种原油的组成已研究了40年。API—48、API—52和API—56项目分别研究了原油中的硫、氮和有机金属化合物。API—60项目研究了石油的重质馏分。Nelson^[3]对炼制工业中所使用的石油化学测定方法进行了总结鉴定。

在石油勘探和开发过程中,并不需要油藏流体构成的详细数据。通常是把油藏流体的个别组分鉴别至戊烷,而较重的组分则以含有相同碳数的组分为一组给出,如C₆、C₇、C₈等。构成每一单碳组的所有化合物并不一定具有相同的碳数,这一点将在第六章第一节中讨论。描述石油重质馏分最普通的方法是把所有6个碳以上的化合物放在一起,记作C₇⁺。

烃类化合物可用通式C_nH_{2n+ξ}表示,在重质馏分中还含一些硫、氮、氧和少量金属元素。根据烃类化合物的结构将它们分类,以确定ξ值。主要分为烷烃(烷)、烯烃(烯)、环烷烃和芳烃。烷烃系由ξ=2的饱和直链烃组成。油藏流体中的轻烷烃有时根据结构加以区别,只有一个碳链的为正烷烃,而有支链的为异构烷烃。烯烃系ξ=0,含有不饱和的直链,由于它的不稳定性,油藏流体中通常并不存在这种烃。环烷烃是ξ=0的饱和环状化合物。芳烃(ξ=6)是不

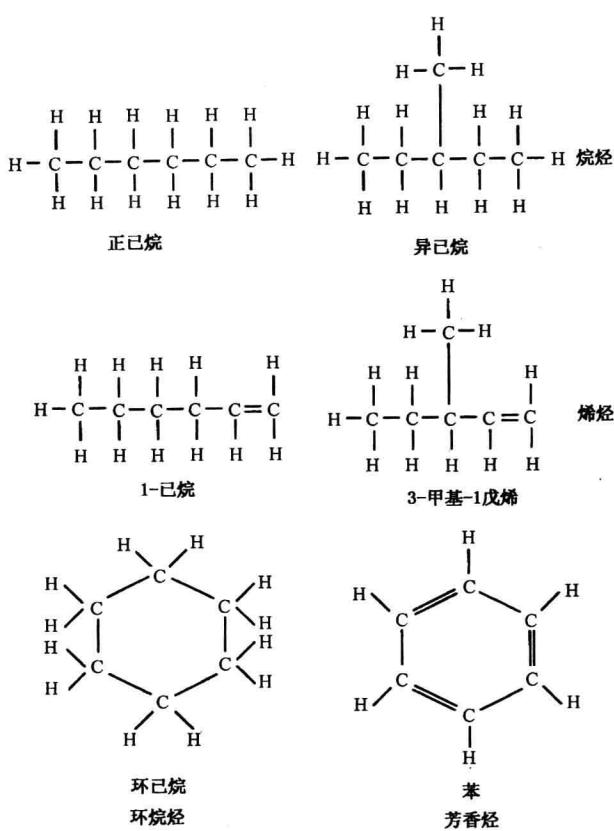


图 1-1 碳数为 6 的各种烃化合物的化学结构式

是否存在^[6]。这些化合物的极性影响油藏流体的性质,特别是岩石一流体性质,比它们的浓度影响更大^[7]。这些重质化合物在油藏中可能以胶态悬浮体形式存在,在开采过程中,由于压力、温度或组成的改变而沉淀出来。

第二节 相 态

油藏烃类可能以汽相、液相或固相形式存在。相被定义为与其他部分有明显界面分开的体系的一部分。在衰竭过程中,油藏油(液相)可转变为气相(汽相),逸出的气在形成大的流速之前仍分散于油相中,但这两种情况都被认为是两相体系。在一个多相体系中,相的形成或消失及其性质变化都是一个速度现象。然而,相态的主题仅集中于相平衡的研究,即在给定的恒定压力和温度下,体系不随时间发生变化。当一个体系达到它的最低能量水平时,该体系就实现了平衡,这方面的内容将在第三章讨论。在大多数情况下油藏中相互接触处于相平衡的假设,对于工程应用来说都是有效的。处于平衡状态的流体也叫饱和流体。

当一个相的组成、温度和压力都给定时,它的相态就完全确定了。在一定的条件下,一个相的所有强度性质都是固定的并且是可以识别的。强度性质是那些与物质质量无关的量,如密度和比热等(广度性质则相反)。本书中所用的“性质”基本上是强度性质。

处于平衡的一个体系可能会形成许多共存相,每一相中都含有流体的全部组分。这样一个体系的独立变量数由下述的 Gibbs 定律来定义。

饱合的环状化合物。环烷烃和芳烃构成了 C₆—C₁₁ 组的主要部分,其中的一些化合物,如甲基环戊烷、苯、甲苯、二甲苯等,在原油流体的深度分析中常被单独确定出来。例如具有 6 个碳的烃类的上述分组,如图 1-1 所示。

由于油藏内的烃液可以由几千种组分组成,因此,不能全部加以鉴别和测定。但是可以测定属于同一结构族的烃组分的浓度,并列为一组,尤其对于凝析气流体更是如此。有关测定烷烃、环烷烃、芳香烃浓度的方法可参照 PNA 试验^[4]。有关油藏流体化合物的结构和标记方面的进一步信息可在 IUPAC 体系中见到^[5]。油藏流体的组成分析及其表征将在第六章中讨论。

油藏流体的轻、重馏分中,都发现有氮、氧、硫存在。气藏中有的也含有 N₂、H₂S 或 CO₂。重质馏分中的多环烃可能含有 N、S 和 O。这些化合物,如油焦、碳烯、沥青和胶质等可通过它们在不同溶剂中的溶解度加以鉴别或判断

一个由 N 个组分构成的相,其独立变量是它们的摩尔数加上两个热力学参数(通常是温度和压力)来确定,即 $N+2$ 个变量。但对强度性质来说,仅由 $N+1$ 个变量来确定,因为组分浓度不是完全的独立变量,有以下限制:

$$\sum_1^N x_i = 1 \quad (1-1)$$

式中 x_i 是组分 i 的摩尔分数。

因此,对于一个有 κ 相的体系,其总变量数等于 $\kappa(N+1)$ 。然而,在平衡状态下,所有相中每一组分的温度、压力和化学势应是相等的,该方面的内容将在第三章中讨论。这意味着有 $(N+2)(\kappa-1)$ 个限制条件。因此,独立变量数,即自由度 F ,可用下式计算:

$$F = \kappa(N+1) - (N+2)(\kappa-1) = N - \kappa + 2 \quad (1-2)$$

对于一个单组分(纯)体系,其自由度等于 3 减相数。纯流体的汽—液平衡态,理论上可通过它的压力或温度确定。

一、纯化合物

纯化合物的相态可用图 1-2 压力—温度图来表示。汽、液相平衡共存的全部条件由 AC 线表示。根据相态定律,任何其他压力—温度条件的流体都是未饱和的单相。线上方或以左的流体称为可压缩的或未饱和液体,而线以下或以右的流体则称之为过热气体或气体。

AC 线通常称之为蒸汽压曲线,它表示的是任意温度下气液共存时的压力。对应于大气压力的温度称为实泡点或简称为化合物的泡点。油藏流体的一些化合物的泡点 T_b 列于附录 A 的表 A1 中。图 1-3 示出了一些化合物的蒸汽压对数与任意温度坐标的图。这里所以用绝对温度的倒数,是因为在这种情况下大多数烃类物质和水的蒸汽压呈线性,该图就是著名的 Cox 图。纯物质在它的临界温度以上不能以液态存在,因此,在图 1-3 中以 \otimes 表示的高于临界温度的蒸汽压值,不是实测值,仅是外推值。

图 1-2 中的 AB 线是固液平衡线,也叫熔点曲线。汽—液和固—液两条线的交点为三相点,它是纯物质唯一能够三相共存的点。

AD 线是固—汽平衡线或叫升华曲线,固态二氧化碳(干冰)直接汽化为气体状态就是这一相态图区的典型例子。

纯物质的饱和流体密度随温度的变化如图 1-5 所示。当温度增高时汽相与液相的密度相互接近,在临界点条件下它们相等。当体系趋近于临界点时,相间差别变小,并在临界点处各相变为不可区分的同一相。

图 1-4 示出了一些纯烃的饱和液体密度随温度的变化。所有化合物都呈现出相同的趋势,即在临界点处汽相和液相的密度变成相同,其它性质也有同样的趋势。临界温度 T_c 和临界压力 p_c 是纯化合物能形成共存相的最高温度和最高压力。

在平衡状态,汽相称为流体的稀相,而液相称为流体的密相。因此,处于临界温度以上的

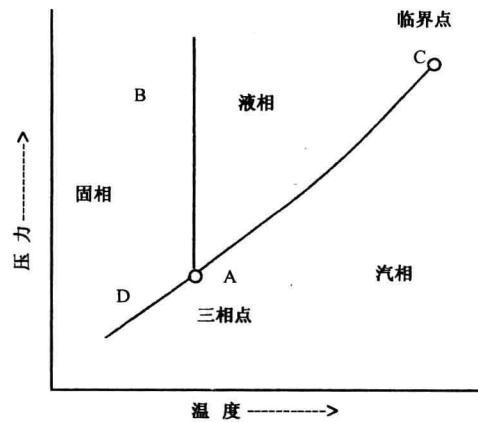


图 1-2 纯物质的压力—温度相图

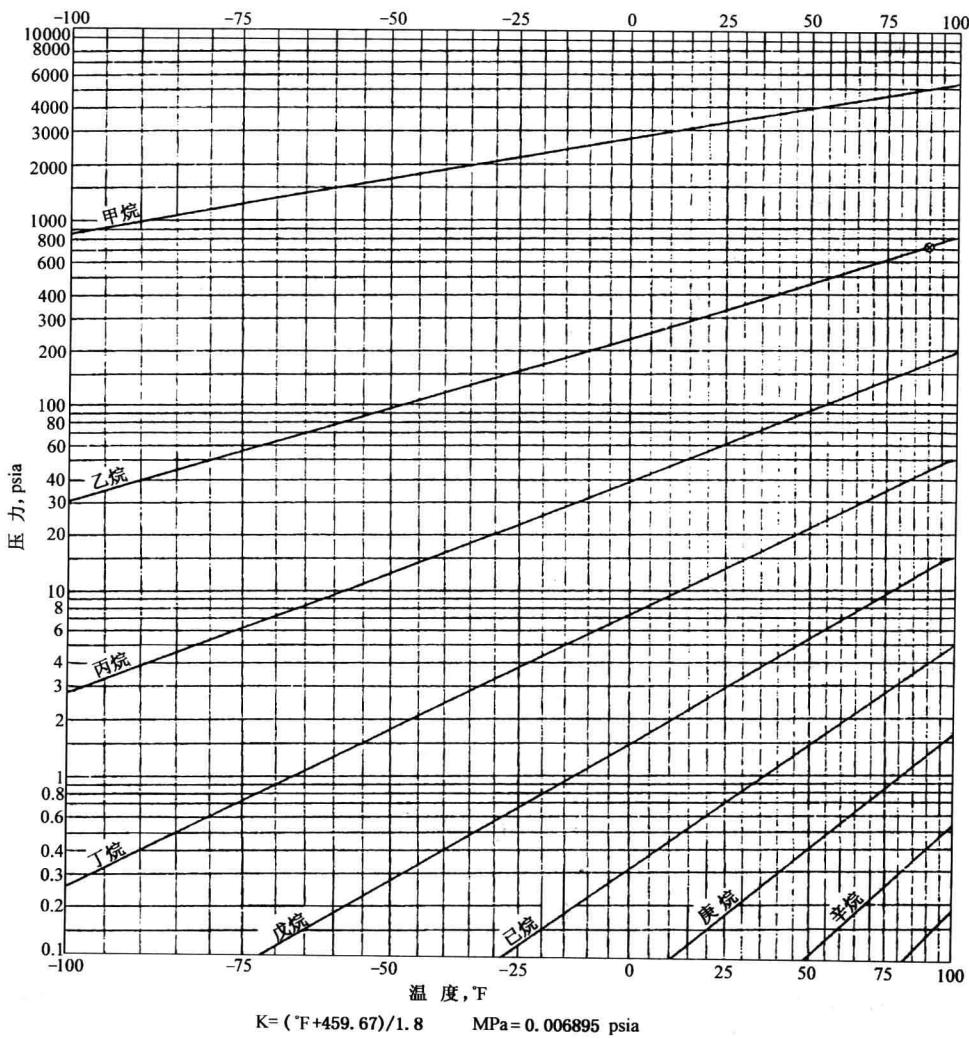


图 1-3 正烷烃的蒸汽压 (McGraw-Hill 公司版权, 经许可印刷)

纯化合物既不能叫做液体也不能叫做汽体。图 1-6 示意出了汽—液相的连续性。图中用黑白强度表示每一点的密度,颜色越黑,代表密度越大。随着温度的上升,跨越蒸汽压曲线的不连续性减弱,并在临界点以上消失。通过任意途径 EGF,可压缩液体 E 都能逐渐变为过热汽体 F,而不发生相的突变。

图 1-7 示出了纯物质的压力—体积图。低于临界温度的 A 点可认为是可压缩液体。在恒温条件下降低液体的压力,则体积增大。由于液体是一种相对不可压缩的,所以在达到汽化压力 B 点之前膨胀很小,在 B 点逸出第一个汽泡。进一步膨胀,会使体系从液体向汽相转变。对于纯物质,压力保持恒定并且等于蒸汽压,直到最后一滴液体汽化的 D 点。在此点,气体与极少的液体处于平衡,称为露点。

不同温度下的泡点形成体系的泡点曲线,而露点形成露点曲线。两条曲线相交于临界点,并确定包络线。包络线内的任何流体如 M 点,均形成两个平衡相,其汽/液摩尔比等于 $\overline{BM}/\overline{MD}$ 。泡点和露点曲线好像是图 1-2 纯化合物的压力—温度图中的蒸汽压曲线。

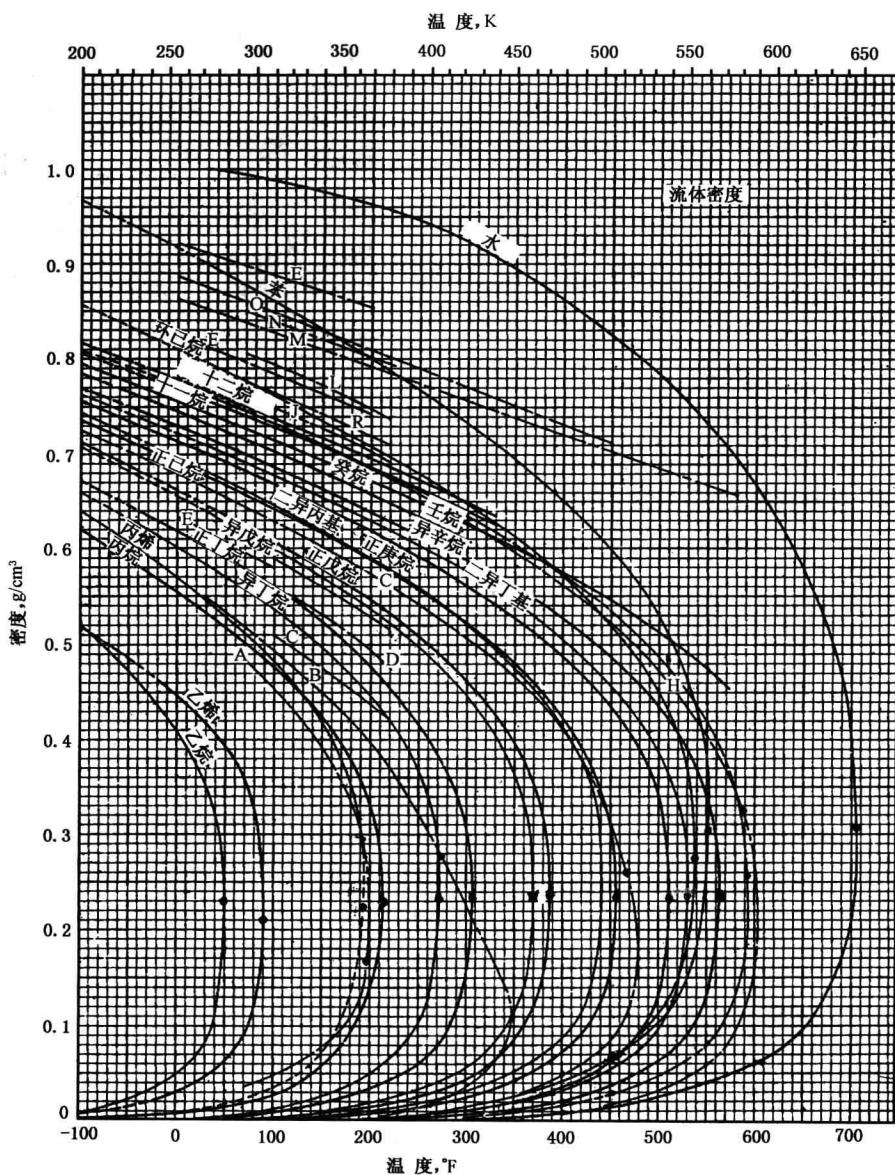


图 1-4 纯物质的饱和液体密度
(有标记的曲线是二元或多组分流体^[8]Mc Graw-Hill 公司版权, 经许可印刷)

从液相到汽相的转变, 低温下伴随着体积的大幅度膨胀(见图 1-7)。当温度接近临界点时, 膨胀程度降低。的确在临界点处, 体系从液体变为气体, 或从气体变为液体, 其体积不发生任何变化。在 N 点, 体系的温度高于临界温度时, 流体的等温膨胀不会产生任何相变。这种流体叫做超临界流体。

二、对应状态

当压力趋于零时, 所有气体都是理想气体。理想气体的压力—体积关系为

$$pV = RT \quad (1-3)$$

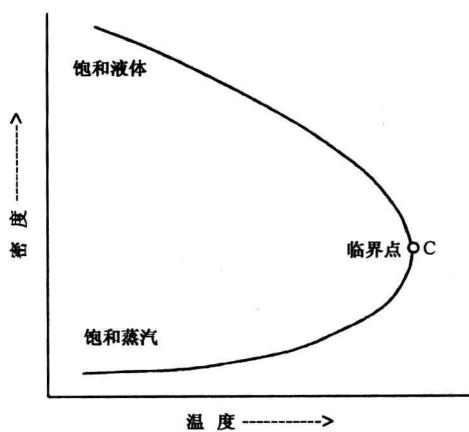


图 1-5 饱和液体的密度随温度的变化

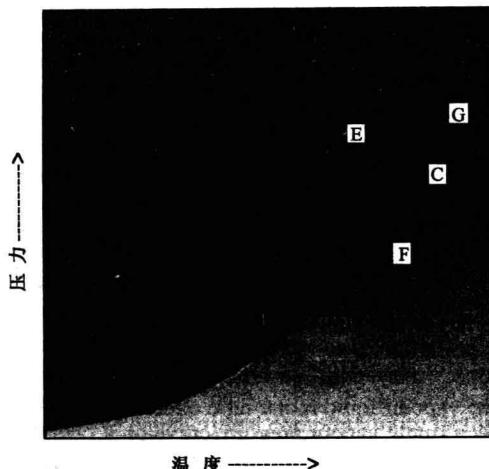


图 1-6 气体和液体的连续性
(Mc Graw-Hill 公司版权, 经许可印刷)

式中 V ——摩尔体积；
 p ——(绝对)压力；
 T ——(绝对)温度；
 R ——普适气体常数(附录 A, 表 A3)。

因此, 在给定的压力和温度下, 1mol 的任意理想气体都占具相同体积。

在工程应用中, 标准状态下的气体可看作是理想气体。在各种标准条件下 1mol 气体所占具的体积由(1-3)式计算, 列于表 1-1。

由于标准状态下 1mol 烃气和 1mol 空气占具的体积相同, 因此气体相对于空气的相对密度可以简单地确定为:

$$S_g = M_g/M_{\text{air}} \quad (1-4)$$

式中, M_{air} 是空气的相对分子质量, 等于 $28.96 \text{ kg}/(\text{kg} \cdot \text{mol})$ 。

表 1-1 各种标准条件下理想气体的摩尔体积

| 单位制 | 温度 | 压力 | 体积 |
|-----|---------|------------|---|
| 油田 | 60°F | 14.69 psia | $380 \text{ ft}^3/(\text{lb} \cdot \text{mol})$ |
| 公制 | 273.15K | 1atm | $22.414 \text{ m}^3/(\text{kg} \cdot \text{mol})$ |
| 标准 | 288K | 100kPa | $23.95 \text{ m}^3/(\text{kg} \cdot \text{mol})$ |

由于真实气体分子间存在着相互作用力, 特别是压力较高时, 因此不是理想气体。通过引入压缩因子 Z 将方程(1-3)用于实际体系:

$$pV = ZRT \quad (1-5)$$

压缩因子 Z 可通过各种理论—经验的状态方程来确定(见第四章),也可通过图 1-8 的气体图版来获得。注意:压缩因子仅与对比温度 T_r (气体所处的温度与其临界温度之比)和对比压力 p_r (气体所处的压力与其临界压力之比)有关。

上述处理方法是基于一项非常重要的概念——对应状态原理,即当物质与它们的临界点具有相同相对接近程度时,它们的性质是类似的。这意味着所有处于临界点的物质其性质相似,因此,应具有相同的临界压缩因子 Z_c ,

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{R T_c} \quad (1-6)$$

然而所有化合物的临界压缩因子的值对所有物质并不完全相同(附录 A,表 A1)。但对超临界气体和低压条件的压缩图可提供可靠的估计值。压缩因子与对比压力和对比温度的相关图版与图 1-8 类似,但为了提高预测精度,对一些特殊化合物如甲烷、乙烷、丙烷制作了相关曲线。

把对应状态原理应用于纯化合物的蒸汽压也呈现类似的趋势。纯化合物的蒸汽压对数与温度的倒数呈线性关系(见图 1-3),可表达为:

$$\log(p^s/p_c) = \zeta_1 - \frac{\zeta_2}{(T/T_c)} \quad (1-7)$$

式中 p^s —蒸汽压;

ζ_1 和 ζ_2 —每一种物质的常数。

在临界点处, $p^s/p_c = T/T_c = 1$, 因此, $\zeta_1 = \zeta_2$ 并且有

$$\log(p_r^s) = \zeta_1 \left(1 - \frac{1}{T_r}\right) \quad (1-8)$$

如果对应状态原理是准确的,以对比形式绘制的所有化合物的蒸汽压曲线,应具有相同的斜率,即相同的 ζ_1 并处于同一直线上。但实际上并非如此。

基于两个参数的对应状态原理的模型偏差是由于各种化合物的分子结构不同,导致分子间相互作用力的不同而造成的。引入与分子结构相关的第三个参数,加上对比温度和对比压力就能提高对应状态原理的可靠性。

Pitzer^[11]指出:简单球型分子,如氩、氪、氙的对比蒸汽压曲线就处于对比温度为 0.7 时对比蒸汽压为 0.1 的同一曲线上。因此,对于其它物质,他选择了与 $T_r=0.7$ 的球形分子的对比蒸汽压曲线的偏差,作为对应状态原理的第三个参数,并引入了非对称因子:

$$\omega = -\log(p^s/p_c)_{(arT_r=0.7)^{-1.0}} \quad (1-9)$$

以上定义,对简单球形分子的非对称因子为零,除氢气和氦气外,其它物质均为正值。一般情况下,非对称因子随烃类分子尺寸的增加而增大。附录 A 的表 A1 给出了部分化合物的非对称因子。

在建立对应状态原理的关系中,特别是流体相平衡的关系中,非对称因子作为第三个参数已被广泛采纳。例如用基于三参数对应状态建立的 Lee 和 Kesler^[12]关系,能可靠地估计纯化合物的蒸汽压:

$$p^s/p_c = \exp(f^{(0)} + \omega f^{(1)}) \quad (1-10)$$

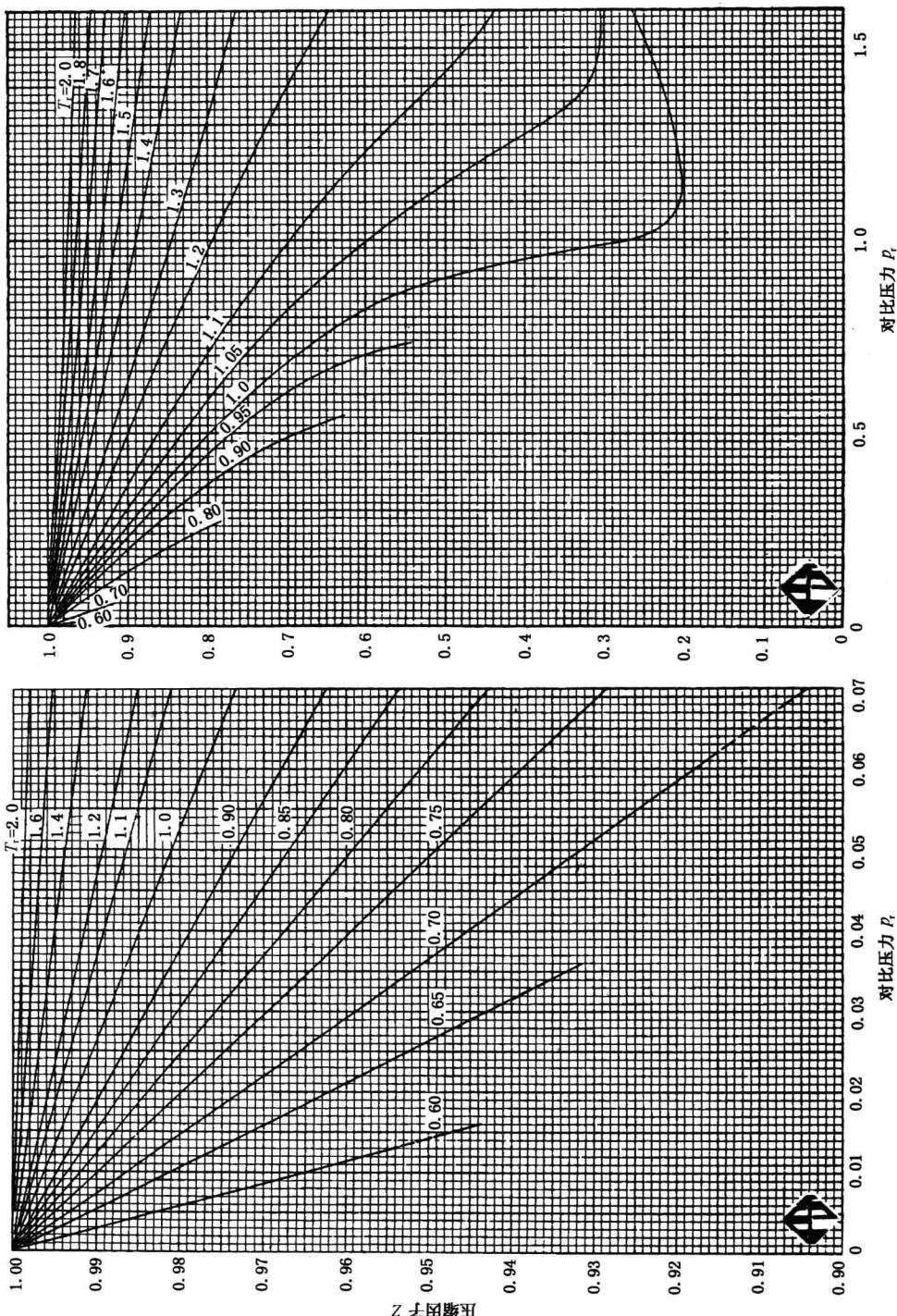


图 1-8 低压气体的压缩图版(GPA 版权, 经许可印刷)

式中 $f^{(0)}$ 和 $f^{(1)}$ 是对比温度的函数。

$$f^{(0)} = 5.92714 - 6.09648/(T_r) - 1.28862\ln(T_r) + 0.16934(T_r)^6$$

$$f^{(1)} = 15.2518 - 15.6875/(T_r) - 13.4721\ln(T_r) + 0.43577(T_r)^6$$

例 1.1

计算正己烷在 355.15K 下的蒸汽压,用 Cox 图和 Lee-Kesler 方程。

解:

(a) 从图 1-3 上查得 $T = 355.15\text{K}$ (179.6°F) 时蒸汽压为 0.15MPa(21psia)。

(b) 从附录 A 的表 A1 查得正己烷的临界性质,并用方程(1-10)计算蒸汽压列入下表。

| T_c, K | p_c, MPa | W | T_r | $f^{(10)}$ | $f^{(1)}$ | $p^{(s)}, \text{MPa}$ |
|-----------------|-------------------|--------|---------|------------|-----------|-----------------------|
| 507.6 | 3.025 | 0.3013 | 0.69966 | -2.306192 | -2.306921 | 0.1504 |

用临界压缩因子作为第三参数,建立预测体积数据的通用关系式也很成功,例如预测纯化合物饱和摩尔体积的 Rackett 方程^[13]:

$$V^s/V_c = Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} \quad (1-11)$$

式中 V^s 和 V_c 分别是饱和液体和临界摩尔体积。Spencer 和 Danner^[14]提出的 Rackett 方程的改进式,可对液体的摩尔体积作更可靠的估算,改进式中用称为 Rackett 压缩因子的 Z_{RA} 参数代替了临界压缩因子。

$$V^s = (RT_c/p_c)Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (1-12)$$

附录 A 的表 A1 中给出了部分物质的 Z_{RA} 值。其它物质可用 Yamada-Gunn 关系式估算^[16]:

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775(\omega) \quad (1-13)$$

有关非对称因子和临界压缩因子在建立普适关系中的应用,将在第四章论述。

例 1.2

应用 Rackett 方程计算 393K 下饱和正丁烷液体的密度。容器中装有 393kg 的 1kg 饱和液体正丁烷,在用掉 0.5kg 之后,容器内所剩液体的正丁烷体积是多少?

解:

从附录 A 的表 A1 查得正丁烷的临界参数并代入方程(1-12),在 393K 下得到下表中的数据:

| $M, \text{kg}/(\text{kg}\cdot\text{mol})$ | T_c, K | p_c, MPa | Z_{RA} | T_r | $V^s, \text{m}^3/\text{mol}$ | 相对密度, kg/m^3 |
|---|-----------------|-------------------|----------|---------|------------------------------|------------------------------|
| 58.123 | 425.12 | 3.796 | 0.2730 | 0.92444 | 0.13665 | 425.3 |

这里密度 ρ^s ,用下式计算:

$$\rho^s = M/V^s$$