



对应态基团贡献法 (CSGC) 估算有机物液体黏度

衣守志, 李海华, 吴家全

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 利用前人提出的对应态基团贡献法 (Corresponding State Group Contribution, 简称 CSGC), 回归了包括烷烃、烯烃、炔烃、酮、酯、萜、环氧化合物、含磷化合物、含硫、含氮、含硅等 20 类 291 种纯物质 (共 2042 个数据点) 在不同温度下的液体黏度值, 得到 94 个基团对临界温度和临界压力的贡献值以及方程的 11 个模型参数, 总平均相对误差为 6.13%。并且用 10 种未参与回归的物质 (共 79 个数据点) 对方程进行了验证, 平均误差为 6.79%。

关键词: 对应态基团贡献法; 拟临界状态; 液体黏度; 物性估算

中图分类号: TQ 013.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-6510 (2008) 01-0001-05

Estimation of Liquid Viscosity of Pure Compounds by Corresponding State Group Contribution Method

YI Shou-zhi, LI Hai-hua, WU Jia-quan

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: An exist equation that combined corresponding-state and group-contribution method is used to estimate liquid viscosity of pure compounds, 94 Group-contribution parameters and 11 model parameters were obtained by correlating experimental liquid viscosity at different temperature (a total of 2042 data points) of 291 compounds 20 classes including Alkanes, Alkenes, Alkynes, Alkone, Esters, Naphthalene, Epoxy, as well as compounds containing Sulfur, Nitrogen, Phosphorus, Silicon, et al. The overall average deviation is 6.13%. The average deviation is 6.79% for estimation of 10 (a total of 79 data points) compounds beyond regression range using the obtained parameters.

Keywords: CSGC; pseudo-critical property; liquid viscosity; physical property estimation

黏度是反映两层流体接触面上发生相对运动时摩擦力大小的特征值, 是一种重要的传递性质和热物理性质, 在流体力学、传热、传质计算中必不可少。纯物质的液体黏度是物质的基础物理性质。在化工过程设计中, 准确可靠的有机物液体黏度是十分重要的^[1,2]。但是, 目前文献报道的液体黏度实验数据远不能满足需要, 而又不可能实验测定每一种物质在不同温度下的液体黏度值, 因此, 建立估算纯物质在不同温度下的液体黏度的方程非常必要。迄今报道的几种估算方法中 Orrick-Erbar 法、Van Velzen-Cardozo-Langenkamp 法和 Thomas 法, 属基团贡献法, 预测精

度高于 10%, 而 Przewdziecki-Sridhar 法、Chatterjee-Kunte 法和 Lerson-Stiel 法属对应态法, 不能用于缺少临界温度与临界压力的热敏性物质。本文利用前人提出的对应态基团贡献法 (Corresponding State Group Contribution, 简称 CSGC)^[3], 只需使用比较容易得到的物质正常沸点的实验值, 即可以方便地估算出纯物质在不同温度下的液体黏度。

1 CSGC-KL 方程

CSGC-KL 方程是将基团贡献法与 Chatterjee-

收稿日期: 2007-09-24; 修回日期: 2007-11-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20676101)

作者简介: 衣守志 (1962—), 男, 吉林人, 教授, 博士。

Kunte 模型相结合得出的,其形式与 Chatterjee-Kunte 方程类似,用拟临界温度下的液体黏度 η_c^* 代替 Chatterjee-Kunte 方程中正常沸点下的黏度 η_b . η_c^* 可以用基团贡献方程计算,它的数学表达式如下:

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_c^*}\right) = A + \frac{B}{T_r^*} \quad (1)$$

$$\eta_c^* = C \left(\frac{M^{1/2} (p_c^*)^{2/3}}{(T_c^*)^{1/6}} \right) \quad (2)$$

式中:

$$T_r^* = \frac{T}{T_c^*}; A、B、C \text{ 是方程 (1)、(2) 的参数;}$$

T_c^* 和 p_c^* 是物质的拟临界温度和临界压力.

$$T_c^* = \frac{T_b}{A_T + B_T \sum_i^n \Delta n_i + C_T (\sum_i^n n_i \Delta T_i)^2 + D_T (\sum_i^n n_i \Delta T_i)^3} \quad (3)$$

$$p_c^* = \frac{101325 T_b}{A_P + B_P \sum_i^n \Delta n_i + C_P (\sum_i^n n_i \Delta p_i)^2 + D_P (\sum_i^n n_i \Delta p_i)^3} \quad (4)$$

式中: n 是基团种类数; n_i 是同一种基团的个数; T_b 是化合物的正常沸点; ΔT_i 和 Δp_i 分别是 i 基团对拟临

界温度 T_c^* 和临界压力 p_c^* 的贡献值; 系数 $A_T \sim D_T$ 和 $A_P \sim D_P$ 由大量化合物在不同温度下液体黏度的实验数据回归得到.

2 参数方程的回归

从文献[4]选择了 291 种化合物 2 042 个实验数据点,包括饱和烃、不饱和烃、环烷烃、芳烃、含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物和含卤素化合物等 20 类物质的液体黏度实验数据. 并将这些化合物按文献[5]划分成 94 个基团,沸点值取自文献^[6,7]. 利用非线性最小二乘法回归这些实验数据,得到 CSGC-KL 方程中的参数 ($A、B、C、A_T \sim D_T$ 和 $A_P \sim D_P$) 以及各种基团对 T_c^* 和 p_c^* 的贡献值 (ΔT_i 和 Δp_i), 计算中以液体黏度的相对偏差平方之和 OF 为目标函数:

$$OF = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^N (\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{cal}})_{ij}^2 \quad (5)$$

式中: η_{exp} 和 η_{cal} 分别为实验黏度和计算黏度,回归出的方程参数列于表 1, 94 个基团对 T_c^* 和 p_c^* 的贡献值列于表 2.

表 1 CSGC-KL方程中的参数

Tab. 1 Parameters of the CSGC-KL equations

参数	烷烃、烯烃、炔烃、酮、含氮、含硅、含硫化合物		萘、苯酚、芳烃、环烯烃、环氧化合物、含磷化合物	环烷烃	多基团
A	0.001 1		0.000 6	0.001 5	0.000 1
B	-0.039 9		0.131 0	-0.016 1	-0.009 3
C	1.390 0		-4.760 0	1.130 0	0.696 0
A_T	-13.700 0		-12.900 0	-36.700 0	-15.000 0
B_T	0.000 3		0.000 0	-0.001 1	0.001 8
C_T	-0.018 1		-0.004 4	0.160 0	-0.176 0
D_T	0.631 0		0.881 0	-3.090 0	4.280 0
A_P	-4.360 0		-3.430 0	-11.100 0	-1.090 0
B_P	-1.110 0		-1.130 0	-1.020 0	0.287 0
C_P	0.002 5		0.003 7	0.004 0	0.000 1
D_P	0.029 0		0.003 6	0.096 0	0.003 3
参数	醚	醛	含卤化合物	醇	酯
A	0.000 0	0.000 7	16.300 0	0.000 7	0.000 0
B	-0.007 6	-0.016 9	-17.500 0	-0.133 0	0.000 3
C	0.636 0	5.340 0	15.700 0	7.660 0	-0.053 8
A_T	-16.700 0	-12.800 0	-4.320 0	-1.040 0	3.440 0
B_T	0.000 1	0.000 0	0.016 4	0.000 7	-0.000 4
C_T	0.009 2	0.002 1	-1.100 0	-0.086 9	0.139 0
D_T	-0.432 0	-0.213 0	26.700 0	2.630 0	-1.770 0
A_P	4.720 0	6.230 0	-169.000 0	1.650 0	5.780 0
B_P	-2.330 0	-1.130 0	-2.350 0	0.364 0	0.360 0
C_P	0.000 1	0.002 8	43.200 0	0.000 9	0.000 0
D_P	0.131 0	0.001 7	0.405 0	0.002 3	0.374 0

表2 94个基团对 T_c^* 和 p_c^* 的贡献值
 Tab.2 Group contribution parameters of 94 groups to T_c^* and p_c^*

序号	基团	$\Delta T/K$	$\Delta p/kPa$	序号	基团	$\Delta T/K$	$\Delta p/kPa$
1	—CH ₃	18.300 00	3.050 00	48	(>C<)R	94.400 00	-327.000 00
2	—CH ₂ —	8.760 00	2.970 00	49	(=C<)R	0.144 00	0.286 00
3	—CH<	6.210 00	5.320 00	50	(—O—) R	52.500 00	1.680 00
4	>C<	5.760 00	-1.350 00	51	(—CH<)R C	25.200 00	0.560 00
5	CH ₂ =	49.200 00	8.290 00	52	(—CH ₂ —) RC	-1.100 00	-4.190 00
6	—CH =	16.400 00	5.330 00	53	(—CH ₃) RC	-0.062 00	-0.215 00
7	>C=	-2.300 00	-0.261 00	54	(CH ₂ =) RC	93.900 00	-20.600 00
8	HC≡	104.000 00	7.020 00	55	(—S—) R	119.000 00	1.710 00
9	≡C—	104.000 00	7.020 00	56	(—NH—) R	79.400 00	15.800 00
10	—NH ₂	15.400 00	-0.631 00	57	(>N—)R	-63.700 00	14.300 00
11	—NH—	54.000 00	8.080 00	58	(=N—) R	63.800 00	1.950 00
12	—N<	72.600 00	-42.500 00	59	(NH ₂ —) RC	48.500 00	1.180 00
13	—NO ₂	143.000 00	6.95000	60	(—CN) RC	17.400 00	0.749 00
14	—CN	63.300 00	21.500 00	61	(>C=O)R	55.700 00	15.500 00
15	—CONH ₂	44.500 00	12.500 00	62	(O=C<)R C	45.400 00	-3.260 00
16	HCOH<	119.000 00	14.200 00	63	(—CHCl—) R	3 090.000 00	2.740 00
17	—CON<	89.700 00	7.760 00	64	(—CHCl) RC	1 940.000 00	-1.520 00
18	—COO—	81.900 00	13.600 00	65	(—CHBr—) R	3 470.000 00	-0.188 00
19	>C=O	0.950 00	1.580 00	66	(—CF ₂ —) R	2 700.000 00	0.524 00
20	—CHO	21.400 00	14.000 00	67	(>CF—)R	692.000 00	-90.600 00
21	—OH	40.200 00	-6.800 00	68	(=C<)A	-3.610 00	22.300 00
22	—O—	0.070 00	-6.800 00	69	(=CH—) A	0.070 00	4.270 00
23	HCOO—	80.300 00	12.300 00	70	(—CH ₃) AC	-1.750 00	42.800 00
24	—SH	56.200 00	5.550 00	71	(—CH ₂ —) AC	55.700 00	-28.800 00
25	—S—	170.000 00	13.400 00	72	(—CH<)AC	110.000 00	10.300 00
26	>S=O	264.000 00	17.700 00	73	(—COO—) AC	-1.250 00	1.650 00
27	—N=C=S	10.300 00	5.620 00	74	(—OH) AC	3.260 00	-20.700 00
28	—CHF—	6 600.000 00	11.600 00	75	(—O—) AC	74.800 00	-43.400 00
29	—CHF ₂	7 930.000 00	55.100 00	76	(>C=O)AC	205.000 00	-49.400 00
30	—CF ₂ —	2 180.000 00	-18.400 00	77	(NH ₂ —) AC	121.000 00	-9.220 00
31	—CF ₃	4 880.000 00	20.500 00	78	(—NH—) AC	190.000 00	-22.700 00
32	—CF<	4 210.000 00	-80.300 00	79	(—H<)AC	165.000 00	21.200 00
33	>CHCl—	887.000 00	29.600 00	80	(=N—) A	213.000 00	-57.000 00
34	—CHCl—	889.000 00	2.010 00	81	(—NO ₂) AC	215.000 00	11.600 00
35	—CH ₂ Cl	1 060.000 00	38.400 00	82	(—PO ₃ <)AC	6.920 00	-65.800 00
36	—CCl ₃	2 590.000 00	-4.110 00	83	(=CF—) A	446.000 00	14.900 00
37	—COCl	594.000 00	38.000 00	84	(=CBr—) A	1 330.000 00	-14.100 00
38	>CB ₁ —	2 920.000 00	-1.100 00	85	(=CCl—) A	1 240.000 00	-11.200 00
39	—CHBr—	159.000 00	6.400 00	86	(—CF ₃) AC	-44.300 00	-29.400 00
40	—CH ₂ Br	974.000 00	35.500 00	87	(—CCl ₃) AC	2 400.000 00	-47.300 00
41	S=C=S	-1.690 00	-0.457 00	88	(—PO ₃ <)AC	6.920 00	-65.800 00
42	>SiH—	-0.838 00	11.300 00	89	(=CH—) N	14.800 00	28.500 00
43	>Si<	13.200 00	-8.590 00	90	(=C<)N	5.970 00	12.200 00
44	—PO ₃ <	13.200 00	-8.590 00	91	(—OH) NC	125.000 00	16.000 00
45	(—CH ₂ —) R	31.400 00	0.432 00	92	(—NH ₂) NC	-123.000 00	27.600 00
46	(>CH—)R	0.182 00	14.200 00	93	(=CCl—) N	4 550.000 00	-79.000 00
47	(—CH=) R	7.650 00	0.151 00	94	(=CBr—) N	4 460.000 00	-81.000 00

注: 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.

3 结果与讨论

将 291 种化合物分为 20 类分别进行回归, 每一类回归误差及误差分布列于表 3, 总平均相对误差为 6.13%.

由表 3 可见, 不依赖临界参数预测各种化合物不同温度下液体黏度的 CSGC-KL 方程有较高的预测

精度. 并且将 CSGC-KL 方程应用范围扩充到炔类、萘类、环氧化合物、含硅化合物、含磷化合物, 回归计算出的基团贡献参数值由 87 个增加到 94 个. 为了进一步验证 CSGC-KL 方程的可信度, 对未参加回归的 10 种物质共 79 个数据点进行黏度预测, 平均误差为 6.79%, 此结果说明方程有很好的预测能力, 具体预测结果见表 4. 未参加回归的 10 种化合物来自文献 [8—11].

表 3 CSGC-KL 方程对 20 类 291 种化合物的回归精度

Tab. 3 Correlation accuracy by CSGC-KL equation for 291 compounds divided into 20 classes

物质种类	个数	温度/K	数据 点数	平均误差 /%	误差分布/%					
					<1	1~2	2~3	3~4	4~5	>5
烷烃	21	174.65 ~ 579.00	207	4.41	2	2	5	3	2	7
烯烃	14	304.31 ~ 587.35	87	6.07	1	0	2	3	0	8
炔烃	2	293.15 ~ 333.15	6	1.51	0	1	0	1	0	0
环烷烃	10	273.15 ~ 383.15	63	4.77	0	0	5	1	0	4
环烯烃	3	286.65 ~ 353.15	13	5.60	1	0	0	0	0	2
萘衍生物	2	323.15 ~ 408.15	16	4.93	0	1	0	0	0	1
苯酚	5	319.15 ~ 549.15	42	7.94	0	1	1	0	0	3
多基团化合物	9	303.15 ~ 464.35	54	5.90	1	0	1	1	1	5
环氧化合物	5	203.15 ~ 353.15	47	0.97	3	1	1	0	0	0
含氮化合物	22	273.15 ~ 504.15	187	3.88	0	4	4	3	4	7
含硅化合物	6	273.15 ~ 348.15	14	3.12	0	1	2	1	2	0
含磷化合物	2	243.15 ~ 372.05	16	2.05	0	1	1	0	0	0
含硫化合物	18	273.15 ~ 398.15	108	7.10	0	3	2	0	5	8
含卤化合物	60	184.74 ~ 471.00	409	8.17	6	8	3	3	4	36
酮	13	181.15 ~ 413.01	57	6.72	0	1	0	2	2	8
醚	15	273.45 ~ 485.15	118	5.10	0	2	1	2	3	7
醛	6	273.25 ~ 397.25	40	5.24	0	0	2	0	1	3
酯	57	313.10 ~ 604.20	360	4.10	3	6	9	16	8	15
醇	13	175.04 ~ 403.15	121	9.16	0	1	1	1	1	9
芳烃	8	187.10 ~ 438.95	77	3.46	0	0	2	4	1	1
合计	291		2 042	6.13	17	33	42	41	34	124

表 4 CSGC-KL 方程预测纯物质液体黏度

Tab. 4 Liquid viscosity predicted by CSGC-KL equations

有机物名称	化学式	数据点	温度/°C	黏度估算值/10 ⁻⁶ Pa·s	平均误差/%
新戊烷	C ₅ H ₁₂	10	-15.00 ~ 30.00	320.12 ~ 180.87	3.07
2-甲基戊烷	C ₆ H ₁₄	12	0.61 ~ 55.43	289.52 ~ 159.05	9.71
2,4-二甲基己烷	C ₈ H ₁₈	6	0.00 ~ 40.00	549.56 ~ 318.88	6.85
2-甲基-3-乙基戊烷	C ₈ H ₁₈	6	0.00 ~ 40.00	1020.20 ~ 546.46	10.02
甲基正丙基醚	C ₄ H ₁₀ O	8	0.30 ~ 35.15	320.41 ~ 206.47	3.01
乙基丙基醚	C ₅ H ₁₂ O	6	0.35 ~ 60.18	428.39 ~ 202.80	4.91
二正丙基醚	C ₆ H ₁₄ O	11	0.59 ~ 88.02	572.67 ~ 196.44	5.64
乙基环戊烷	C ₇ H ₁₄	8	0.00 ~ 88.00	680.17 ~ 252.86	13.83
2-甲基噻吩	C ₅ H ₆ S	4	0.00 ~ 30.00	1012.30 ~ 642.65	3.93
正己基-1-硫醇	C ₆ H ₁₄ S	8	0.00 ~ 100.00	1231.00 ~ 323.62	5.78
合计		79			6.79

4 结 论

利用估算液体黏度的 CSGS-KL 方程,成功地回归了 291 种有机物在不同温度下的液体黏度,得到了 11 个方程系数和 94 个基团对拟临界温度和拟临界压力的贡献值,总平均相对误差为 6.13%。并且对方程的预测能力进行了验证,平均相对误差为 6.79%,结果是令人满意的。说明 CSGC 法仅需要物质的常压沸点、摩尔质量以及分子的结构信息便可估算有机物在不同温度下的液体黏度值,是一种十分有效的物性估算方法。

参 考 文 献:

- [1] 马沛生.化工数据[M].北京:中国石化出版社,2003:275—313.
- [2] 马沛生.石油化工基础数据手册续编[M].北京:化学工业出版社,1993:102—114.
- [3] 梁英华,李国江,马沛生.用对应状态基团贡献法估算纯物质在不同温度下的液体黏度[J].石油化工,2002,31(5):365—368.
- [4] Landolt-Bornstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik [M]. Berlin: Springer, 1969: 1—369.
- [5] Li Ping, Ma Pei-sheng, Yi Shou-zhi. A new Corresponding-States Group-Contribution method (CSGC) for estimating vapor pressures of pure compounds [J]. Fluid Phase Equilibria, 1994, 101: 101—119.
- [6] Weast R C, Astle M J. CRC Handbook of data on organic compounds [M]. Boca Raton: CRC Press, 1985.
- [7] David R Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics [M]. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [8] Wu Jiang-tao, Liu Zhi-gang, Bi Sheng-shan. Viscosity of saturated liquid Dimethyl Ether from (227 to 343) K [J]. J Chem Eng Data, 2003, 48: 426—429.
- [9] Lorenzo De Lorenzi, Maurizio Fermeglia, Giovanni Torriano. Density and viscosity of 1-Methoxy-2-Propanol, 2-Methyltetrahydrofuran, r, r, r-Trifluorotoluene, and their binary mixtures with 1, 1, 1-Trichloroethane at different temperatures [J]. J Chem Eng Data, 1996, 41: 1121—1125.
- [10] Wu Jiang-tao, Xu Zhi-yuan, Liu Zhi-gang. Density and viscosity of saturated liquid Dimethoxymethane from (218.15 to 383.15) K [J]. J Chem Eng Data, 2005, 50: 966—968.
- [11] Liu Xiao-jun, Shi Lin, Li Zhong-han, et al. Liquid viscosity of 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-Heptafluoropropane (HFC-227ea) [J]. J Chem Eng Data, 1999, 44: 688—692.

科技论文的规范表达

引 言

论文的引言又叫绪论,写引言的目的是向读者交代本项研究的来龙去脉,其作用在于唤起读者的注意,使读者对论文先有一个总体的了解。

引言中要写的内容大致有如下几项:

(1) 研究的理由、目的和背景。包括问题的提出,研究对象及其基本特征,前人对这一问题做了哪些工作,存在哪些不足;希望解决什么问题,该问题的解决有什么作用和意义;研究工作的背景是什么。

如果要回答的问题比较多,则只能采取简述的方法,通常用一两句话即把某一问题交待清楚。

(2) 理论依据、实验基础和研究方法。如果是沿用已知的理论、原理和方法,只需提及一笔,或注出有关的文献。如果要引出新的概念或术语,则应加以定义或阐明。

(3) 预期的结果及其地位、作用和意义,要写得自然、概括、简洁和确切。