

气体流动热量计和苯、苯-环己烷气体热容的测量

丁翼鸣* 俞庆森 林瑞森 宗汉兴

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

关键词: 气体热容 流动热量计 快速蒸发器 苯 苯-环己烷

随着化学热力学理论研究的深入和石化工业的迅速发展, 混合物热力学性质的实测数据日显短缺。气体热容的测量一直为人们所重视, 先后出现了各种各样的测量方法, 其中以流量热法最突出, 发展也较完善。对于混合气体热容的测量, 国际上尽管有一些文献报导, 但由于没有解决好稳定混合气流的产生问题, 测量对象仅为一些沸点相近的二元物系, 且测量温度不高, 很难推广到多元物系乃至不定组成物系如石油馏分的测量。本文依据 Powers^[1] 等人热量计和 Clarke^[2] 快速蒸发器的设计原理, 从结构上进行了一些改进。并将两者有机地结合起来, 建立了一套可在中、低压下测量各种气体热容的金属量热装置。

1 仪器装置

1.1 热量计及其测量仪表

流动热量计的整体设计原则上与文献[1]所述类似。为改善热量计内部的热平衡条件, 缩短测温响应时间; 为了更直接、方便地测量气体热容, 减少漏热因素, 新设计的热量计作了很多改进。图1为该热量计的结构示意图, 它分三层盘管、四层辐射防护屏且壳体抽真空。

热量计采用紫铜外壳, 上下体通过法兰盘连接。内部盘管主要采用直径3 mm、壁厚0.1 mm的不锈钢管。各部件间银焊连接, 以减少热量计质量和泄漏。加热区为直径5 mm、壁厚0.3 mm与直径0.8 mm、壁厚0.1 mm的不锈钢管同心绕成的双层管。直径0.08 mm的Ni-Cr加热丝绕在毛细钢管上, 导线沿出口测压管 P_2 引出, 最后经高压密封栓接出热量计。

对于绝热型流动热量计, 气体热容值可简单地用(1)式表示

$$C_p = P_0 / F \times \Delta T \quad (1)$$

P_0 为单位时间内气体吸收的热量即加热功率, ΔT 为气体由此引起的温升, F 为气体流速。

本文热量计用两支向云南仪表厂定制的二等标准温度计分进口和出口测温。稳定测量时, ΔT 的波动性小于0.01°C。加热采用DWW-300型高功率直流稳压稳流电源, 其输出电压的稳定性优于0.05%。加热丝和标准电阻上的电压降由Philips公司生产的6 $\frac{1}{2}$ PM 2535数字电

压表测量，加热丝两端电压降的波动性小于0.1%，标准电阻上的压降则几乎不变。

气体进出口之间的压差用数显式差压计（上海仪表三厂生产）测量，其精度可测到0.1 kPa。这样即可以对体系压力和能量测量进行校正，又可以监测气体流速的稳定性。实测时，由于流速不大，无论减压或加压测量， ΔP 值最大不超过0.5 kPa，这对于热容测量几乎不带来可观误差。

1.2 快速蒸发器

快速蒸发器的基本原理在于瞬间将混合液体完全转化为气体。只要液相各组分间不发生反应，气液组成必然相同。蒸发器结构见图2。恒流的液体经毛细钢管5导至匀速转动的不锈钢“碟”形转盘中央，该转盘的转速连续可调。流量较小时，控制展开液恒为一定大小的园面，以保证蒸发速度稳定。流量较大时，将转速调大，使展开液撒出成雾珠状，增大蒸发面积。

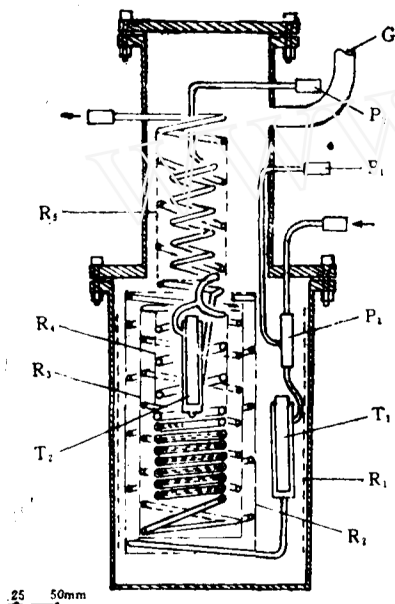


图1 热量计

Fig.1 Calorimeter assembly

- P1) inlet, pressure tap junction,
- P2) outlet pressure tap junction,
- T1) inlet thermometer well,
- T2) outlet thermometer well,
- R1, R2, R3, R4, R5) radiation shields,
- G) vacuum pipe

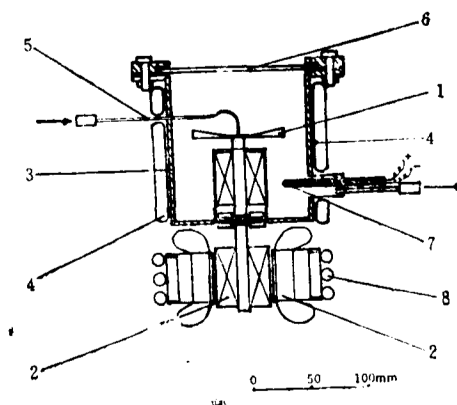


图2 快速蒸发器

Fig.2 The flash boiler

- 1) stainless-steel rotating fan,
- 2) micro-motor, 3) case shell, 4) heater,
- 5) capillary tube, 6) glass window,
- 7) thermocouple, 8) water cooler

为进一步保证蒸发速度的稳定，蒸发室严格控温。用水-乙醇物系检测。液体流速稳定时，蒸发室温度波动小于 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。此时，产生的气流流速稳定性优于0.5%。折光率测试结果表明，蒸发前后物系组成完全一样。

1.3 流程系统

量热系统流程如图3所示，整个回路是一个畅通的密闭体系。液体样品装在 25°C 恒温的

B1 瓶中, 以实现质量恒流。输送液体的恒流泵 DP 为 WGP-6 型微量高压平流泵, 恒流范围 $0-9.00\text{ml}\cdot\text{s}^{-1}$, 其脉冲小于 1.0%。从蒸发器 FB 到热量计 C 之间的管道必须保温, 该保温管的温度由镍铬-镍铝热电偶和 DWT-702 精密温度控制仪控制。低于 250°C 时, 温度波动小于 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

图 3 中气体进入主恒温槽 B-3 和热量计 C 之前, 先经过副恒温槽 B-2 预恒温。B-2 和 B-3 由 100 型气相色谱仪的两个恒温箱改装而成, 可在 $50-300^{\circ}\text{C}$ 范围内连续控温, 且温度稳定性优于 $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 。副恒温槽温度严格控制与主恒温槽一致, 这主要通过一组温差热电偶和一台改装的 DWT-702 精密温度控制仪来实现。简单地说, 以温差热电偶的信号直接代替数模转换器与一般热电偶之间的示差电信号, 经微伏放大器放大、PID 调节, 送入可控硅触发器去推动可控硅执行器动作, 使副恒温槽的加热器通过相应的电流而升温。

密闭体系的压力控制范围 $10-600\text{kPa}$, 分加压和减压两种控制机制。加压控制 P-2 采用氮气作为调节气, 通过针形阀控压, 再串连一个 125 升的钢瓶作缓冲。减压控制 P-1 通过一个减压控制器^[9]自动控制机械系的通断来实现。为方便安装和拆洗, 将控制器顶端铂丝熔封或改为磨口插入。实验中, 该控制器完全浸入水浴恒温槽 B-4 中, 与缓冲钢瓶连通。其恒压稳定性优于 0.1kPa 。

体系压力则通过 P_1 和 P_2 测量。 P_1 为 U 型水银压力计, P_2 为 0.1 级压力表, 分别测量减压和加压压力, 两者通过 V_1-V_4 阀门进行协调。取样瓶 B2 目的在于检测气体流速的大小及稳定性。在恒流泵 DP 正常工作的情形下, 只需在实验前进行一次各流速的校标即可。

2 实验程序

按图 3 将量热系统连接好, 检查系统的气密性。将待测试样装入 B1 中, 恒温到 25°C 。启动主副空气恒温槽, 调到所需温度, 同时给热量计壳体抽真空。注意阀门 V_1-V_4 处于正确位置, 对于加压 V_1 、 V_3 和 V_4 开, V_2 关; 对于减压 V_1 关, V_2 、 V_3 、 V_4 开。调节压力控制器, 将体系压力调到适当值。当恒温槽温度稳定, 热量计壳体真空度达 10^{-4}Pa 后, 接通快速蒸发器电源和冷却水, 使蒸发器进入工作状态。整个过程约需 3 小时左右。

关闭 V_3 、 V_4 , 选择一个较小流速启动恒流泵 DP, 同时给热量计稳定功率加热。约半小时后热量计温度重新达到稳定, 读下此时恒流泵流速 F 、热量计的加热功率 P_0 及进出口温差 ΔT 。据此, 可由 (1) 式算出该流速下的表观热容值。逐步放大流速, 测出 3—5 个不同流速下的 C_P 值, 最后依据 (2) 式进行拟合外推, 得出该压力和温

$$C_P = C_P^* + bF^{-c} \quad (2)$$

度下样品的真实热容值 C_P^* 。(2) 式中 C_P 为测量计算的表观热容值, b 、 c 为拟合常数, 且 $c > 0$ 。对于该热量计, $c = 1.14 \sim 1.16$ 。 C_P^* 相当于 $F \rightarrow \infty$, 即理想绝热时的热容值。

实验中若要检测气体的流速, 随时可关闭 V_1 (加压) 或 V_2 (减压) 阀门, 打开 V_3 、 V_4 阀门, 进行取样。记下取样时间, 将阀门复原, 最后通过称重求得真实流量。

3 结果和讨论

为考察本装置的可靠性, 我们选用苯作为标准物。所用试样为分析纯试剂, 经 1.5 米精

馏柱精馏，再用 5Å 分子筛干燥。气相色谱分析和折光率分析结果表明，样品纯度（质量分数）高于 99.9%。

在不同温度和压力下苯的测量结果列于表 1。将各个压力下测得的气体热容值按(3)式关

$$C_P = C_P^0 + A \times P \quad (3)$$

联，外推得到 $P \rightarrow 0$ 时的理想气体热容值 C_P^0 。经最小二乘法拟合，得如下多项式方程：

$$C_P^0 = 88.563 - 0.3225T + 1.380 \times 10^{-3}T^2 - 1.107 \times 10^{-6}T^3 \quad (4)$$

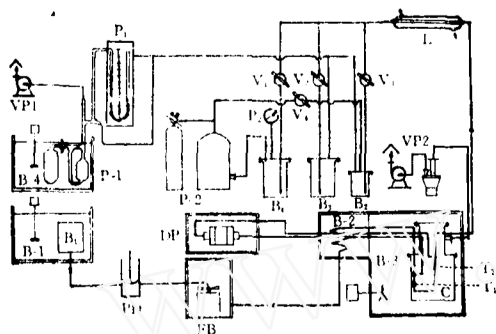


图3 流程系统

Fig.3 Schematic diagram of the flow-calorimetric assembly

B1) sample vessel, B2) calibrating vessel, B3) low-pressure container, B4) high-pressure container, B-2, B-3) air-bath thermostat, B-1, B-4) water-bath thermostat, C) calorimeter, DP) differential pressure transducer, FB) flash boiler, L) water cooler, P1) mercury pressure gauge, P2) pressure-meter, P-1) low-pressure controller, P-2) high-pressure controller, PD) pump, T1, T2) thermometer well, V1, V2, V3, V4) on-off valves, VP1) vacuum pump, VP2) vacuum system

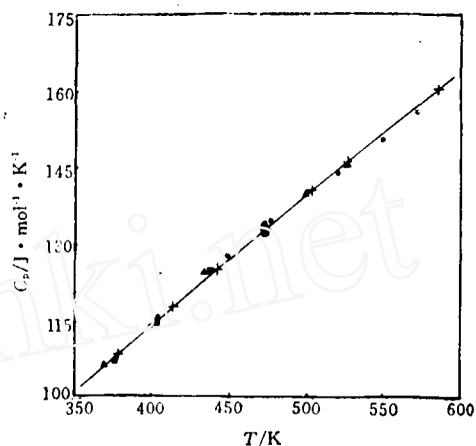


图4 101.3kPa 下苯的气体热容

Fig.4 The heat capacities of benzene at 101.3kPa

- + 本文
- ▲ Todd, S.S., *et al* [4]
- Scott, D.W., *et al* [6]
- Goodwin, R.D. [6]

表1 苯在不同温度和压力下的气体热容
Table 1 The heat capacities of benzene

P/kPa	T/K							
	378.45	414.78	443.70	473.98	503.57	527.06	585.46	597.86
495.2			129.58	136.01	142.41	147.29	160.75	160.99
309.3		120.57	127.40		141.33	146.41		160.44
101.3	108.50	117.98	125.40	133.05	140.41	146.17	160.19	
51.1	107.70	117.72	124.63	132.25	140.24	145.49	157.45	159.80
$C_P^0 / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	106.89	116.99	124.16	132.02	139.93	145.51	157.30	159.65

表2 101.3kPa 下苯的气体热容和热量计的精度

Table 2 The heat capacities of benzene and precision of the calorimeter

T/K	$C_{P1}/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$C_{P2}/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	ERR(%)
378.45	108.50	109.24	.68
414.78	117.98	117.52	-.39
443.70	125.40	124.40	-.79
473.98	133.05	131.85	-.90
503.57	140.41	139.46	-.68
527.06	146.17	145.67	-.34
585.46	160.19	159.84	-.22

表3 101.3kPa 下苯-环己烷的气体热容

Table 3 The heat capacities of benzene-cyclohexane

T/K	C_P of 0.55/0.45 (mol) vapor				C_P of vapors under 421.30K 101.3kPa				
	Exp.	Cal.	ERR(%)	C'_P	$x(\text{Ben.})$	Exp.	Cal.	ERR(%)	C'_P
375.03	122.19	123.04	.70	121.68	.000	130.57	161.26	.43	160.56
410.05	133.97	135.00	.76	133.91	.233	150.88	152.12	.82	150.94
421.40	137.57	138.73	.87	137.67	.488	141.88	143.41	1.08	141.53
474.95	154.93	156.87	1.25	153.96	.549	137.67	138.86	.86	137.67
523.65	167.87	169.36	.89	167.37	.739	131.17	133.01	1.40	130.74
570.77	179.96	182.33	1.32	180.46	.829	125.92	126.84	.73	126.18
					1.000	118.76	119.35	.50	118.73

该方程式适用于370—600K温区。101.3kPa下本文测得的苯气体热容值与各文献报导数据^[4-6]之间的对比见图4，其偏差小于 $\pm 1.0\%$ 。

在量热过程中，由于空气恒温槽的稳定性较差，以及气体恒流方面的因素，热量计温度测量有一定波动。表2列出了101.3kPa下测量苯气体热容时由于温度波动对测量结果产生的影响。其中 C_{P1} 是当体系处于稳定时的测量值， C_{P2} 是当温度测量处于最大波动峰值时的测量值。可见，测量结果的不稳定性在 $\pm 1.0\%$ 以内。

有关混合气体的热容，实测数据还十分短缺。但对于非极性或弱极性混合物系，其热力学性质已有不少理论或半理论的估算方法。Reid^[7]对此作过较详细的总结和评价。

鉴于苯、环己烷两种分子性质比较相似，均满足各种估算条件，所以选取它们作为混合物检测体系。实验测量结果与普遍化热容差求算法^[7]计算的结果对比见表3，各值均符合在 $\pm 1.5\%$ 以内。表3中 C'_P 为热量计温度波动时的测量值，它与稳定测量值 C_P 之间的偏差小于 $\pm 1.0\%$ 。

在分析实验误差来源时，我们发现温度测量所产生的误差和气体流速的波动性是实验误差的主要因素。测量时，这两项因素都集中地表现在 ΔT 的波动上。特别是高温下，主恒温槽自身温度波动达 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，由此引起的热量计温差 ΔT 波动近 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ，而气体的温升一般为 2°C 左右。另外，由于恒流泵DP脉冲较大，尽管蒸发器稳定性较强，产生的气流仍有 $\pm 0.5\%$ 的波动，这也会引起 ΔT 的波动。与此相比，其它测量或稳定因素所引起的误差都可忽略不计。若能改善高温恒温效果，选用稳定性更好的恒流泵，那不但可提高测量精度，而且还可进一步扩大热量计的温度范围。

参 考 文 献

- 1 Miyazaki T, Hejmadi A V, Powers J E. *J.Chem. Thermodyn.*, 1980, 12: 105
- 2 Clarke P H, *et al.* *J.Chem. Thermodyn.*, 1979, 11: 125
- 3 Dong Jin-quan, Lin Rui-sen, Yen Wen-hsing. *Can. J.Chem.*, 1988, 66: 783
- 4 Todd S S, Hossenlopp I A, Scott D W. *J.Chem. Thermodyn.*, 1978, 10: 641
- 5 Scott D W, Waddington G, Smith J C, Huffman H M. *J.Chem. Phy.*, 1947, 15: 565
- 6 Goddwin R D. *J.Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, 17(4), 1541
- 7 Reid R C, Pransnitz J M, Poling B E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Edition, New York, McGraw-Hill Book Company, 1987

A SET OF VAPOR-FLOW CALORIMETER AND THE HEAT CAPACITIES OF BENZENE AND BENZENE-CYCLOHEXANE

Ding Yining* Yu Qingsen Lin Ruisen Zong Hanxing
(*Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

ABSTRACT

A set of vapor-flow calorimeter has been constructed on the basis of Power's adiabatic calorimeter and Clarke's flash boiler. It can determine the heat capacities of mono-or multi-component vapors from vaporizing temperature to 600K and 10-600 kPa pressures. For the calibration of the instrument, the heat capacities of benzene have been measured under 51.1, 101.3, 309.3 and 495.2 kPa and 370-600K temperatures. For multicomponent vapor, benzene-cyclohexane has been determined. The results showed that the calorimeter has both the precision and accuracy better than 1.0% for either pure or mixtural vapors.

Keywords: Heat capacity of vapors, Flow calorimeter, Flash boiler, Benzene, Benzene-cyclohexane