

正构烷烃热物性的理论预测及实验研究

闫全英 刘 超* 刘 莎

(北京建筑大学环境与能源工程学院,北京市供热供燃气通风及空调工程重点实验室,北京 100044)

摘 要 选取正十七烷、正十八烷、正二十烷有机相变材料进行两两混合,制备二元混合物,利用差示扫描量热仪研究二元混合物的相变温度及相变潜热。选取理论计算公式对不同质量配比的二元混合物的相变温度及相变潜热进行理论预测,并与实验值进行对比。结果表明,制备的二元混合物的相变温度及相变潜热的实验值与理论计算值吻合较好,证明所选取的理论计算公式应用于正构烷烃相变温度和相变潜热的预测是可行的。

关键词 正构烷烃,相变温度,相变潜热,理论预测

Theoretical prediction and experimental research of the thermophysical property of *n*-alkane

Yan Quanying Liu Chao Liu Sha

(Beijing Municipality Key Lab of Heating, Gas Supply, Ventilating and Air Conditioning Engineering, Beijing University of Engineering and Architecture, Beijing 100044)

Abstract *N*-seventeen alkane, *n*-eighteen alkane and *n*-twenty alkane organic phase-change materials were mixed to prepare binary mixtures. Phase transition temperature and latent heat were experimentally studied by differential scanning calorimeter. The theoretical calculation formula was used to predict the phase transition temperature and latent heat of the binary mixtures with different proportion. The theoretical and experimental data were compared. The results showed that the experimental data of phase transition temperature and latent heat were in good agreement with the theoretical ones. It is proved that the theoretical calculation formula was feasible to predict the phase change temperature and latent heat of normal paraffin.

Key words *n*-alkane, phase transition temperature, phase change latent heat, theoretical prediction

伴随着科技的快速发展,相变材料在蓄能领域的应用越来越广。单一相变材料在多数情况下难以满足需求,而不同相变材料混合形成的复合相变材料能够增加相变潜热、降低熔点、改善储热特性,因此复合相变材料的应用更具有普遍性。相变材料在实际应用时,相变温度和相变潜热的选取是关键。通常通过实验的方法测试不同配比复合相变材料的相变温度和相变潜热,但实验耗时、投资大,如果可以用数学公式来计算相变温度及相变潜热,则具有不可替代的优势。

张寅平等^[1]根据热力学第二定律和热平衡理论推出准共晶系熔点与溶解热的理论计算方法,为复合相变材料的理论计算提供了基础。袁艳平等^[2]选取癸酸、硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸、硬脂酸

丁酯这 6 种脂肪酸类相变材料两两混合制成二元复合相变材料,分别采用理论预测公式和实验的方法分析研究二元脂肪酸的相变温度和相变潜热,结果显示理论计算值与实验值吻合较好。刘程等^[3]用月桂酸、肉豆蔻酸与棕榈酸配制了三元脂肪酸混合物,按照二元脂肪酸混合物的计算公式对三元脂肪酸的相变温度及相变潜热进行理论计算,并与实测值进行对比。研究结果表明,理论计算公式可以应用于三元脂肪酸的计算,并扩大了脂肪酸混合物的选择空间。车德勇等^[4]对二元硝酸盐的相变温度及相变潜热进行了理论推导,并与实验值对比证明理论公式的可行性,然后利用理论公式计算二元硫酸盐、二元碳酸盐的相变温度和焓,优选出几种具有利用价值的二元硫酸盐和二元碳酸盐。刘炜^[5]对四元混合

基金项目:北京市教委科技计划重点项目(KZ201710016011)

作者简介:闫全英(1970-),女,博士,副教授,主要从事相变材料储能研究。

联系人:刘超(1994-),男,硕士,主要从事相变材料储能研究。

硝酸盐的相变温度及相变潜热进行理论预测,并利用差示扫描量热仪(DSC)测试,验证了理论公式的正确性,之后又通过理论公式计算由碳酸盐和三元混合硝酸盐组成的四元混合熔盐的相变温度和焓,为多元熔盐的研究提供理论参考。而目前有关烷烃类相变材料理论预测公式可行性的研究还没有相关报道。

本研究选用 3 种正构烷烃,按不同质量配比进行两两混合,得到 12 种二元混合物样品,通过固-液相变混合物熔化温度和熔化潜热的理论计算公式进行理论预测,并利用差式扫描量热仪对配制的混合物的相变温度和相变潜热进行测试,得到实验值。将理论计算值与实验值进行对比,验证公式的正确性。

1 相变温度及相变潜热理论计算公式

1.1 共晶系相变温度及相变潜热理论计算公式

张寅平等^[1]根据“熵为状态量,熵的变化与路径无关”这一定论,推出了 N 元混合共晶系相变温度及相变潜热的计算公式。其中相变温度理论计算公式见式(1):

$$T_m = \left(\frac{1}{T_i} - \frac{R \ln X_i}{H_i} \right)^{-1} \quad (1)$$

式中, T_m 为混合物的相变温度, K; T_i 为组分 i 的相变温度, K; X_i 为组分 i 在混合物中所占的摩尔比, %; H_i 为组分 i 的相变潜热, J/g; R 为气体常数, 取 8.314。

相变潜热理论计算公式见式(2):

$$H_m = T_m \sum_{i=1}^n \left[\frac{X_i H_i}{T_i} + X_i (C_{pli} - C_{psi}) \ln \frac{T_m}{T_i} \right] \quad (2)$$

式中, H_m 为混合物的相变潜热, J/g; C_{pli} 为组分 i 在熔融状态下的定压比热容, J/(kg·K); C_{psi} 为组分 i 在固体状态下的定压比热容, J/(kg·K); n 为混合物的数量。

由于相变过程发生前后温度变化并不大,因此近似认为 $C_{pli} = C_{psi}$, 式(2)便可简化为:

$$H_m = T_m \sum_{i=1}^n \frac{X_i H_i}{T_i} \quad (3)$$

1.2 正构烷烃二元混合物相变温度及相变潜热的理论计算

按照上述理论计算公式,对正十七烷、正十八烷和正二十烷按不同质量比两两混合配制而成的二元混合物的相变温度和相变潜热进行计算。理论预测选用的正构烷烃性能如表 1 所示,二元混合物的理论计算结果如表 2—4 所示。

表 1 理论预测选用的正构烷烃性能

名称	相变温度/ ℃	相变潜热/ (J·g ⁻¹)	相对分子 质量
正十七烷(C ₁₇ H ₃₆)	21.70	238.09	240.47
正十八烷(C ₁₈ H ₃₈)	28.12	242.14	254.50
正二十烷(C ₂₀ H ₄₂)	36.16	246.16	282.55

表 2 不同配比条件下正十七烷/正十八烷二元混合物的相变温度及相变潜热理论计算值

$m(\text{正十七烷}):m(\text{正十八烷})$	相变温度/℃	相变潜热/(J·g ⁻¹)
2:8	25.37	241.64
5:5	19.66	237.50
7:3	17.39	235.00
9:1	20.42	221.45

表 3 不同配比条件下正十七烷/正二十烷二元混合物的相变温度及相变潜热理论计算值

$m(\text{正十七烷}):m(\text{正二十烷})$	相变温度/℃	相变潜热/(J·g ⁻¹)
2:8	33.39	244.56
5:5	27.67	241.02
7:3	21.93	237.14
9:1	20.56	226.74

表 4 不同配比条件下正十八烷/正二十烷二元混合物的相变温度及相变潜热理论计算值

$m(\text{正十八烷}):m(\text{正二十烷})$	相变温度/℃	相变潜热/(J·g ⁻¹)
2:8	33.8	243.1
5:5	28.4	241.2
7:3	24.3	238.0
9:1	27.0	239.7

2 实验部分

2.1 原料与仪器

实验所用正构烷烃与理论预测选用的正构烷烃一致。

差示扫描量热仪(DSC, 200PC 型), 德国耐驰公司; 分析天平(BSA124S 型), 赛多利斯公司; 烧杯、红外灯、玻璃棒等。

2.2 正构烷烃二元混合物样品的制备

将正十七烷、正十八烷和正二十烷按不同质量比两两混合配制二元混合物样品, 所有二元混合物样品总质量不超过 15mg, 将二元混合物样品放在

铝坩锅中称重后,用压盖机压紧待用。使用差示扫描量热仪对每种样品的相变温度及相变潜热进行测试。正构烷烃二元混合物样品的编号及其配比如表 5 所示。

表 5 正构烷烃二元混合物样品的编号及其配比

编号	样品	质量比	编号	样品	质量比
1	正十八烷/正二十烷	2:8	7	正十七烷/正十八烷	7:3
2	正十八烷/正二十烷	5:5	8	正十七烷/正十八烷	9:1
3	正十八烷/正二十烷	7:3	9	正十七烷/正二十烷	2:8
4	正十八烷/正二十烷	9:1	10	正十七烷/正二十烷	5:5
5	正十七烷/正十八烷	2:8	11	正十七烷/正二十烷	7:3
6	正十七烷/正十八烷	5:5	12	正十七烷/正二十烷	9:1

2.3 正构烷烃二元混合物相变温度及相变潜热的实测结果

正构烷烃二元混合物样品相变温度及相变潜热的实验测试结果如图 1—3 所示。图 1 为正十八烷含量不同的正十八烷/正二十烷二元混合物样品相变温度及相变潜热曲线图。由图可以看出:正十八烷含量为 20%(wt,质量分数,下同)时,正十八烷/正二十烷二元混合物样品的相变温度为 31.1℃,相变潜热为 201.9J/g;正十八烷含量为 50%时,二元混合物样品的相变温度为 34.9℃,相变潜热为 197.1J/g;正十八烷含量为 70%时,二元混合物样品的相变温度为 29.2℃,相变潜热为 194.9J/g;

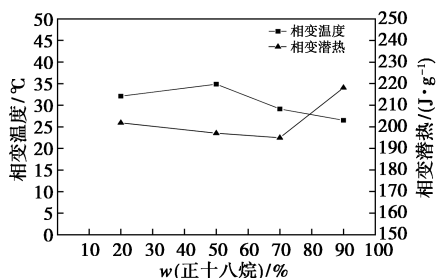


图 1 正十八烷含量不同的正十八烷/正二十烷二元混合物样品相变温度及相变潜热曲线图

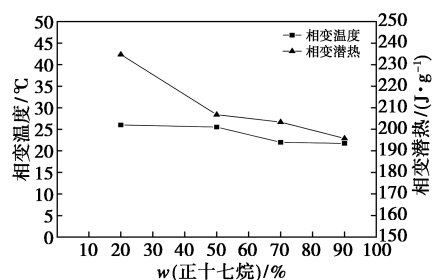


图 2 正十七烷含量不同的正十七烷/正十八烷二元混合物样品相变温度及相变潜热曲线图

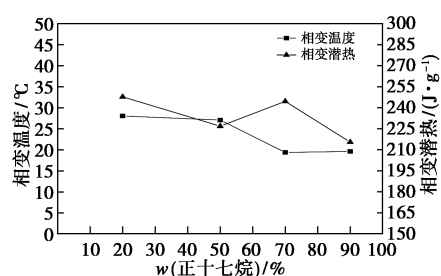


图 3 正十七烷含量不同的正十七烷/正二十烷二元混合物样品相变温度及相变潜热曲线图

正十八烷含量为 90%时,二元混合物样品的相变温度为 26.5℃,相变潜热为 218.1J/g。

图 2 为正十七烷含量不同的正十七烷/正十八烷二元混合物样品相变温度及相变潜热曲线图。由图可以看出:正十七烷含量为 20%时,正十七烷/正十八烷二元混合物样品相变温度为 26.1℃,相变潜热为 234.7J/g;随着正十七烷含量的增加,样品的相变温度及相变潜热呈下降趋势;正十七烷含量为 90%时,二元混合物样品的相变温度为 21.5℃,相变潜热为 195.8J/g。

图 3 为正十七烷含量不同的正十七烷/正二十烷二元混合物样品相变温度及相变潜热曲线图。由图可以看出:正十七烷含量为 20%时,正十七烷/正二十烷二元混合物样品的相变温度为 28.1℃,相变潜热为 247.8J/g;正十七烷含量为 50%时,该样品相变温度为 27.1℃,相变潜热为 226.9J/g;正十七烷含量为 70%时,二元混合物样品的相变温度为 19.4℃,相变潜热为 244.6J/g;正十七烷含量为 90%时,二元混合物样品的相变温度为 19.6℃,相变潜热为 215.5J/g。

3 相变温度及相变潜热实验值与理论值的对比分析

正构烷烃二元混合物样品相变温度及相变潜热实验值与理论值对比见图 4—图 6。由图 4—图 6 可知:正十七烷/正十八烷二元混合物样品、正十八烷/正二十烷二元混合物样品相变温度实验值与理论值偏差均小于 3℃,两者平均相对偏差为 12.79%;正十七烷/正二十烷二元混合物样品个别点的相变温度实验值比理论值稍低,偏差小于 5℃,平均相对偏差为 7.73%。总体来看,正构烷烃二元混合物样品相变温度的实验值与理论值偏差很小,平均相对偏差小于 6.84%。

正十八烷/正二十烷二元混合物样品、正十七烷/正十八烷二元混合物样品相变潜热实验值比理

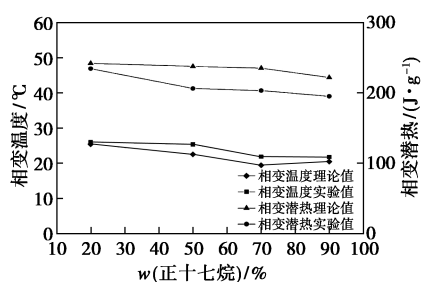


图4 正十七烷含量不同的正十七烷/正十八烷二元混合物样品相变温度及相变潜热实验值与理论值对比

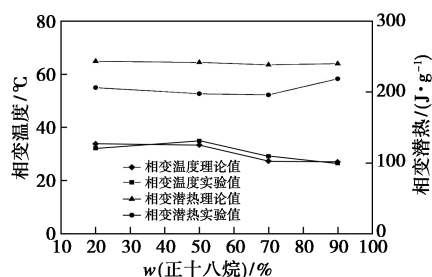


图5 正十八烷含量不同的正十八烷/正二十烷二元混合物样品相变温度及相变潜热实验值与理论值对比

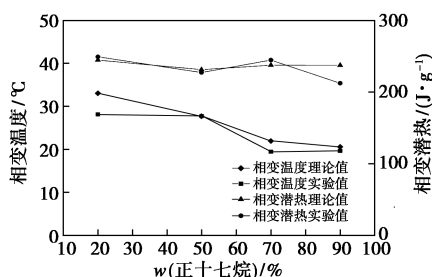


图6 正十七烷含量不同的正十七烷/正二十烷二元混合物样品相变温度及相变潜热实验值与理论值对比

论值偏低,偏差小于 30J/g,两者的平均相对偏差为 6.45%;正十七烷/正二十烷二元混合物样品个别点的相变潜热实验值比理论值偏高,偏差小于 10J/g,平均相对偏差为 4.26%。总体来看,正构烷烃二元

混合物样品相变潜热的实验值与理论值偏差较小,平均相对偏差小于 3.57%。

4 结论

(1)选取共晶系相变温度和相变潜热理论预测公式,对质量比不同的正十七烷、正十八烷、正二十烷二元混合物的相变温度及相变潜热进行了理论计算,同时进行了实验测试。

(2)正构烷烃二元混合物相变温度的实验值与理论值吻合较好,偏差小于 5℃,平均相对偏差小于 6.84%;该二元混合物相变潜热的实验值与理论值亦吻合良好,偏差小于 30J/g,平均相对偏差小于 3.57%。

(3)理论计算公式用于正构烷烃混合物相变温度和相变潜热的理论预测是可行的。

(4)正构烷烃种类繁多,相对于耗时与繁琐的实验测试,通过理论公式计算则更加方便、快捷,本研究为正构烷烃相变材料储热性能的确定提供了参考依据。

参考文献

- [1] 张寅平,苏跃红,葛新石.(准)共晶系相变材料熔点及融解热的理论预测[J].中国科学技术大学学报,1995,25(4):474-478.
- [2] 袁艳平,白力,牛犇.脂肪酸二元低共熔混合物相变温度和潜热的理论预测[J].材料导报:研究篇,2010,24(1):111-113.
- [3] 刘程,袁艳平,张楠,等.脂肪酸三元低共熔混合物相变温度和潜热的理论预测[J].材料导报 B:研究篇,2014,28(1):165-168.
- [4] 车德勇,沈辉,蒋文强.二元混合无机盐相变温度和潜热的理论预测[J].无机盐工业,2015,47(8):30-33.
- [5] 刘炜.四元混合熔融盐热物性的理论预测与研究[J].东北电力大学学报,2016,36(2):45-50.

收稿日期:2017-12-25

修稿日期:2019-03-19

(上接第 139 页)

- [11] 王凌士,肖赋,陆韬.高效填料型除湿器新传质关联式实验研究[J].制冷学报,2017,38(6):1-6.
- [12] Bhardwaj N, Kundu S C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique[J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(3):325.
- [13] 李岩,黄争鸣.聚合物的静电纺丝[J].高分子通报,2006(5):12-19.
- [14] 李岩,仇天宝,周治南,等.静电纺丝纳米纤维的应用进展[J].材料导报,2011,25(17):84-88.
- [15] 赵伟伟,汪滨,王娇娜,等.静电纺聚酰胺 6 纳米纤维膜的制备及其性能[J].纺织学报,2017,38(3):6-12.
- [16] 中西香尔.红外光谱分析 100 例[M].王绪明,译.北京:科学出

版社,1984:30-35.

- [17] 荆煦英.红外光谱实用指南[M].天津:天津科学出版社,1992:120-121.
- [18] 辛东坡.静电纺纳米纤维非织造布的热湿传递性质[D].上海:东华大学,2009.
- [19] Ertas A, Anderson E E, Kiris I. Properties of a new liquid desiccant solution-lithium chloride and calcium chloride mixture[J]. Solar Energy, 1992, 49(3):205-212.
- [20] Ahmed S Y, Gandhidasan P, Al-Farayedhi A. Thermodynamic analysis of liquid desiccants[J]. Solar Energy, 1998, 62(1):11-18.

收稿日期:2018-03-02

修稿日期:2019-03-25